



Caractérisation structurale des hétérostructures à base de GaSb et de GaP épitaxiées sur silicium (001)

Mounib Bahri

► To cite this version:

Mounib Bahri. Caractérisation structurale des hétérostructures à base de GaSb et de GaP épitaxiées sur silicium (001). Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS045 . tel-01310350

HAL Id: tel-01310350

<https://theses.hal.science/tel-01310350>

Submitted on 2 May 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT: 2016SACLS045

THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PRÉPARÉE À L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE N 564
PHYSIQUE DE L'ÎLE DE FRANCE

SPÉCIALITÉ DOCTORAT : PHYSIQUE

Par

Mounib Bahri

Caractérisation structurale
des hétérostructures à base de GaSb et
de GaP épitaxiées sur Silicium (001)

Thèse présentée et soutenue à Marcoussis, le 15 mars 2016

composition du jury :

Mme Catherine Bougerol
M. Guillaume Saint-Girons
M. Eric Tournié
M. Charles Cornet
M. Ludovic Largeau
M. Gilles Patriarche

DR (Institut Néel, Grenoble)
CR (INL, Lyon)
Professeur (IES, Montpellier)
Maître de conférence (INSA, Rennes)
IR (LPN, Marcoussis)
DR (LPN, Marcoussis)

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Co-encadrant
Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN), à Marcoussis. Je tiens à remercier le directeur Dominique Mailly de m'avoir accueilli dans le laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à Catherine Bougerol non seulement en tant que président de Jury mais également pour sa lecture attentive en tant que rapporteur de thèse.

Un grand merci également à Guillaume Saint-Girons pour ses remarques pertinentes en tant que rapporteur. Je remercie également Eric Tournié et Charles Cornet d'avoir accepté de participer à mon Jury de thèse.

J'ai eu la chance de travailler sous la direction de Ludovic Largeau et Gilles Patriarche. Ludovic (mon encadrant et mon collègue de bureau) m'a formé à la diffraction des rayons X. Son humour, son enthousiasme et ses conseils m'ont beaucoup aidé à avancer durant les trois années. Il crée toujours une très belle ambiance de travail dans notre bureau. Merci Ludo!

Gilles m'a formé à la microscopie électronique en transmission. Il a été toujours disponible pour répondre à mes nombreuses questions et il m'a permis de dépasser plusieurs difficultés à travers ces précieux conseils. J'ai beaucoup apprécié nos discussions chaque soir sur le chemin du bus. Merci Gilles!

Je tiens à remercier Olivia Mauguin ma deuxième collègue de bureau. Elle a aussi participé à me former et m'aider pour la caractérisation par diffraction des rayons X. Elle a été toujours disponible et serviable. Merci Olivia!

Je tiens également à remercier Konstantinos Pantzas, Fabrice oehler, Grégoire Beaudoin, Frank Glas, Isabelle Sagnes, Jean-Christophe Harmand, Aristide Lemaître et tout le reste de l'équipe ELPHYSE pour m'avoir accueilli parmi eux.

Un grand Merci à mes amis au LPN, ceux qui ont déjà quitté le laboratoire: Samir et Helmi, ainsi que ceux qui continuent leurs thèses: Avishek, Ivens, Zoubair, Vishnu et Theo en vous souhaitant une bonne continuation.

Ce travail a été effectué dans le cadre du projet ANR OPTOSI. Je tiens à remercier tout nos partenaires du projet. Je remercie spécialement nos partenaires de l'IES à Montpellier où j'ai beaucoup appris sur la croissance par épitaxie par jet moléculaire pendant mon séjour de trois semaines. Un grand merci à Eric Tournié, Jean-Baptiste Rodriguez, Laurent Cerutti et Andrea Castellano. Je tiens aussi à remercier Karine Madiomanana pour toute nos interactions et discussions et ses nombreuses questions pertinentes.

Je remercie également nos collaborateurs du laboratoire FOTON à l'INSA de Rennes. Un grand merci à Charles Cornet pour toutes nos discussions, pour sa disponibilité, son envoi très rapide des échantillons demandés et ses réponses à toutes mes questions. Merci Charles!

Je tiens à remercier aussi Katia March et Alexandre Gloter du LPS à Orsay de m'avoir permis d'utiliser leur amincisseur ionique pendant que le nôtre était en panne.

Mes plus sincères remerciements vont à Hakim Amara (mon ancien maître de stage de Master) du LEM de l'ONERA. Il a été toujours disponible pour m'écouter, me conseiller et m'aider par son recul et ses remarques pertinentes. Merci Hakim pour tout le temps que tu m'as consacré!

Pour finir, je tiens bien-sûr à remercier ma chère maman et mon cher papa d'être toujours à mes côtés. Je remercie mon frère, mes amis et toute ma famille pour leur soutien. Enfin, sans le soutien quotidien de ma femme, rien n'aurait pu se faire. Merci beaucoup **mon coeur!**

Contents

Introduction générale	8
1 Intégration monolithique des semi-conducteurs III-V sur Silicium: Caractérisation structurale	10
1.1 Structure cristalline et défauts dans les semiconducteurs III-V	10
1.1.1 La structure cristalline des semi-conducteurs	10
1.1.2 les défauts dans les semi-conducteurs III-V sur Si	11
1.2 État de l'art	13
1.2.1 GaSb sur Si	13
1.2.2 GaP sur Si	22
1.3 Conclusions	28
2 Caractérisation structurale des couches GaSb/Si et influence du début de croissance sur la qualité des couches	30
2.1 Introduction	30
2.2 Propriétés générales de GaSb sur Si	31
2.2.1 Influence de la dilatation thermique sur l'état de contrainte des couches GaSb	32
2.2.2 Désorientation relative couche/substrat en fonction du miscut	34
2.2.3 Etude du réseau d'accommodation de maille à l'interface GaSb/Si	35
2.2.4 Buffer AlSb: mode de croissance et morphologie	38
2.2.5 Influence de la vicinalité sur la génération des défauts cristallins (parois d'inversion et macles)	41
2.3 Tentative d'amélioration de la qualité des couches par homoépitaxie Si en début de croissance.	45
2.3.1 Descriptif et caractérisation par diffraction x	46
2.3.2 Influence de la température de croissance sur le mode de croissance de la couche tampon AlSb	47
2.3.3 Influence de la reprise de Si sur la génération de défauts (parois d'inversion et macles)	50
2.4 Validation d'un protocole de nettoyage des substrats de Si	53
2.4.1 Principe	53
2.4.2 Comparaison de la qualité structurale par diffraction X	55
2.5 Conclusion	58
3 Evolution de la densité de dislocations traversantes dans les hétérostructures à base de GaSb sur Si et formulation d'un modèle simple de recombinaison géométrique des dislocations	59
3.1 Introduction	59
3.2 Évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur	60

3.2.1	Effet de la préparation de surface sur la densité de dislocations résiduelles	60
3.2.2	Apports de l'insertion des super-réseaux contraints sur la densité des dislocations	64
3.3	Modèle géométrique de recombinaison de dislocations	76
3.3.1	Principe et objectif	76
3.3.2	Modèle de recombinaison aléatoire	77
3.3.3	Modèle de recombinaison dynamique	82
3.4	Conclusions	88
4	Génération et développement des défauts structuraux dans les hétérostructures à base de GaP épitaxiées sur silicium	90
4.1	Introduction	90
4.2	Importance du début de croissance sur la formation des macles	91
4.2.1	Influence de la pré-couche de Gallium sur la génération de macles	91
4.2.2	Comparaison entre surface vicinale et nominale sur la génération de macles	93
4.3	Annihilation des parois d'inversion pendant la croissance	97
4.3.1	Description de la démarche et la stratégie employée	97
4.3.2	Effet de la vicinalité sur l'annihilation des parois d'inversion	100
4.3.3	Croissance sur des substrats de vicinalité 6° : effet de la température et des marqueurs	105
4.3.4	Rôle de la température dans le cas d'une croissance sur substrat nominal	112
4.4	Conclusion	114
5	Influence de l'incorporation d'azote sur le contraste des images STEM-HAADF des couches GaPN	116
5.1	Introduction	116
5.2	Contraste STEM-HAADF ou contraste de Z	117
5.3	Contraste HAADF des couches GaP/GaPN	118
5.3.1	Détermination du rapport des intensités HAADF entre GaP et GaPN	118
5.3.2	Influence de la déformation des couches GaPN sur le contraste HAADF	122
5.3.3	Influence du recuit sur le contraste HAADF des couches GaPN	124
5.3.4	Influence de la température de croissance sur le contraste HAADF	130
5.4	Synthèse et discussion	132
5.5	Conclusion	134
	Conclusion	136
A	Diffraction des rayons X	139
A.1	Principe	139
A.2	Diffractomètre	140
A.3	Spectres	140
A.3.1	La rocking curve	140
A.3.2	Cartographie de l'espace réciproque: le Mapping	141
A.4	Détermination des paramètres de maille	141
A.4.1	Paramètre de maille perpendiculaire à l'interface a_{\perp}	141
A.4.2	Paramètre de maille parallèle à l'interface a_{\parallel}	142

B	Détection des parois d'inversion et des macles par microscopie électronique en transmission	143
B.1	Contraste des défauts en microscopie électronique en transmission à balayage (STEM)	143
B.2	Contraste des défauts en microscopie électronique en transmission (TEM)	146
B.2.1	mode d'imagerie en deux ondes	146
B.2.2	mode d'imagerie en faisceau faible	149
B.3	Préparation des échantillons	151
C	Publications et communications	152
1	Publications	152
2	Conférences	152
	Bibliography	154

Introduction

Les semi-conducteurs III-V possèdent des propriétés opto-électroniques que n'a pas le silicium. L'hybridation de semi-conducteurs III-V sur substrat silicium doit permettre de réaliser des composants offrant de nouvelles fonctionnalités (circuits photoniques intégrés, cellules solaires, lasers,...). Plusieurs approches ont été développées comme le "vignettage" (procédé utilisé actuellement dans l'industrie) ou l'intégration monolithique par collage [1] [2] ou par épitaxie directe. C'est cette dernière approche que nous avons étudiée au cours de ce travail de thèse. Il faut noter que généralement le transfert de couches de semi-conducteurs sur substrat de silicium est réalisé via un collage oxyde. On forme une hétérostructures semi-conducteur III-V/ SiO_2 /Silicium [3].

Jusqu'alors, les collages directs, comme InP/Si [4] [5], sont pratiqués uniquement sur des surfaces assez restreintes de l'ordre du cm^2 . Notre approche par épitaxie doit permettre une intégration monolithique sur de plus grandes surfaces (couramment sur substrats Si de 2 pouces).

Ce travail de thèse s'est déroulé dans le cadre du projet ANR OptoSi dédié à la fabrication de composants III-V par intégration monolithique sur silicium. Dans ce projet, incluant plusieurs laboratoires, le type d'intégration monolithique choisi est l'épitaxie par jet moléculaire. Deux approches d'épitaxie ont été utilisées suivant le désaccord paramétrique de la couche épitaxiée avec le substrat du silicium. L'approche métamorphique où les semi-conducteurs sont fortement désaccordés par rapport au silicium comme c'est le cas du GaSb et l'approche pseudomorphique où les semi-conducteurs sont presque en accord avec le silicium comme c'est le cas pour GaP. Bien que l'intégration monolithique semble prometteuse, plusieurs difficultés sont à surmonter pendant la croissance des semi-conducteurs III-V sur silicium. Le désaccord paramétrique et la différence des coefficients de dilatation thermique entre les semi-conducteurs III-V et le silicium ainsi que la croissance d'un matériau polaire sur un substrat non polaire sont responsables de la génération de plusieurs types de défauts cristallins étendus (dislocations, macles et parois d'inversion) qui vont fortement dégrader la qualité cristalline des hétérostructures épitaxiées, et donc leurs propriétés optoélectroniques.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la caractérisation structurale des hétérostructures à base de GaSb et de GaP épitaxiées sur silicium en utilisant deux techniques complémentaires: la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission. La croissance des structures à base de GaSb a été effectuée par nos collaborateurs du laboratoire IES à Montpellier et la croissance de GaP sur silicium a été effectuée par nos collaborateurs du laboratoire FOTON à Rennes. L'objectif de cette thèse est de réduire la densité de défauts cristallins dans les couches épitaxiées.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Des généralités sur les défauts cristallins (dislocations, parois d'inversion et macles) ainsi que l'état de l'art de la croissance structurale de GaSb et GaP sur silicium sont présentés dans le premier chapitre.

Dans le chapitre 2, nous nous intéresserons aux propriétés structurales des couches de GaSb épitaxiées sur substrat silicium (001) par croissance MBE (Molecular Beam Epitaxy). Nous avons en particulier étudié l'influence de la préparation de la surface du substrat et contribué

à définir un protocole de préparation optimisé permettant de significativement réduire la densité de certains défauts cristallins étendus comme les macles. Nous avons également cherché à comprendre le rôle de la couche tampon d'AlSb réalisée en tout début de croissance qui est absolument nécessaire pour obtenir un mode de croissance quasiment bi-dimensionnel. Enfin, nous montrerons l'influence de la vicinalité du substrat sur la génération et l'évolution des domaines d'inversion dans les couches de GaSb.

Le défi majeur dans les hétérostructures à base de GaSb sur Si est de réduire la forte densité de dislocations résiduelles.

Nous nous intéresserons dans le chapitre 3 à l'évolution de la densité de dislocations traversantes en fonction de l'épaisseur. L'objectif est de réduire la densité de dislocations résiduelles avec une épaisseur épitaxiée la plus faible possible afin de pouvoir réaliser des composants opto-électroniques utilisant le substrat de silicium comme guide d'ondes. L'introduction de super-réseaux contraints est une voie intéressante pour réduire la densité de dislocations. Nous détaillerons aussi la conception d'un modèle simple de recombinaison de dislocations permettant de mettre en évidence les interactions globales entre dislocations et de définir des paramètres d'interaction entre dislocations, en fonction des conditions de croissance.

Le chapitre 4 concerne la caractérisation structurale des couches GaP épitaxiées sur silicium. Nous présenterons dans ce chapitre l'importance du début de croissance sur la réduction de la densité de macles.

Nous expliquerons ensuite la stratégie employée pour permettre la fermeture des domaines d'inversion le plus proche possible de l'interface GaP/Si. Nous détaillerons l'influence des différents paramètres de croissance (vicinalité des substrats de silicium, températures de croissance et couches contraintes) sur la suppression des parois d'inversion.

Dans le dernier chapitre, nous nous intéresserons à l'influence de l'incorporation d'azote sur le contraste des images STEM-HAADF des alliages GaP/GaPN. Nous étudierons la variation du contraste HAADF des couches GaPN par rapport à celles de GaP en fonction de leur état de déformation ainsi que de la température de croissance ou de recuit. Nous proposerons la présence d'atomes de gallium en site interstitiel, voire en anti-site, pour expliquer les contrastes observés.

Chapter 1

Intégration monolithique des semi-conducteurs III-V sur Silicium: Caractérisation structurale

Sommaire

1.1	Structure cristalline et défauts dans les semiconducteurs III-V . .	10
1.1.1	La structure cristalline des semi-conducteurs	10
1.1.2	les défauts dans les semi-conducteurs III-V sur Si	11
1.2	État de l'art	13
1.2.1	GaSb sur Si	13
1.2.2	GaP sur Si	22
1.3	Conclusions	28

L'intégration monolithique des semi-conducteurs III-V sur Si comporte deux approches: métamorphique (fort désaccord: GaSb/Si) et pseudomorphique (faible désaccord: GaP/Si) [6]. Dans ce premier chapitre, nous rappellerons d'abord la structure cristalline et les défauts cristallins généralement rencontrés dans les hétérostructures de semi-conducteurs III-V obtenues par épitaxie sur substrat silicium en particulier GaSb ($\frac{\Delta a}{a} = 12.2\%$) et GaP ($\frac{\Delta a}{a} = 0.37\%$). Ensuite, nous présenterons l'état de l'art de la caractérisation structurale du GaSb et GaP sur Si.

1.1 Structure cristalline et défauts dans les semiconducteurs III-V

1.1.1 La structure cristalline des semi-conducteurs

La structure cristalline des semi-conducteurs de type IV est une structure diamant. Elle est formée par deux réseaux cubiques faces centrées (cfc) décalés de $\frac{1}{4}$ le long de la grande diagonale. Dans la structure diamant, la maille est composée d'un seul élément comme le Si (voir figure1.1.a). En revanche, les semi-conducteurs III-V cristallisent dans la structure blende de zinc (cas du GaSb ou GaP) ou dans la structure wurtzite (exemple: GaN hexagonal). La structure blende de zinc (ou sphalérite) est équivalente à la structure diamant mais avec un sous-réseau contenant les atomes III et l'autre sous-réseau contenant les éléments V (voir figure1.1.b).

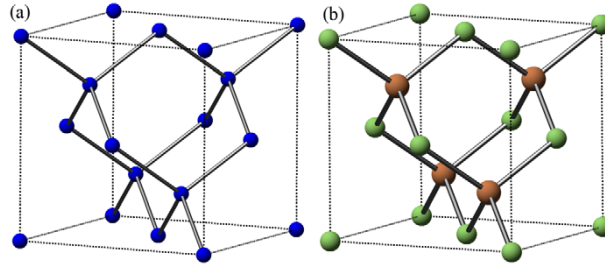


Figure 1.1: Illustration des structures cristallines: (a) structure diamant, (b) structure blende de zinc [7]

Dans notre cas, on s'intéressera à la croissance des structures blende de zinc (GaSb et GaP) sur une structure diamant (le silicium). Vu la différence entre les structures cristallines, l'épitaxie peut générer différents types de défauts cristallins tels que les dislocations, les parois d'inversion et les macles.

1.1.2 les défauts dans les semi-conducteurs III-V sur Si

Les dislocations

Les dislocations sont des défauts linéaires du réseau cristallin. Une dislocation se caractérise par l'angle entre la ligne des défauts qui termine le demi-plan supplémentaire et son vecteur de Burgers \vec{b} qui représente le déplacement subi par les atomes à cause de la dislocation. On distingue selon cet angle 3 type de dislocations. La dislocation coin (angle 90°) qui peut être représentée par l'insertion d'un demi-plan supplémentaire (figure 1.2.a). Elle est représentée par le symbole \perp , où le trait vertical représente le demi-plan supplémentaire. La dislocation vis (angle 0°) est la résultante d'un décalage de type cisaillement d'une distance inter-atomique d'une partie du cristal par rapport à l'autre (figure 1.2.a). Elle est la manifestation d'un cisaillement. Le troisième type est la dislocation mixte possédant à la fois un caractère coin et vis, avec un angle entre la ligne de dislocation et son vecteur de Burgers pouvant varier entre 0° et 90° .

Pour les structures sphalérite, les dislocations traversantes présentent un angle de 60° et peuvent être parfaites ou partielles. Par définition, le vecteur de Burgers des dislocations parfaites est un vecteur du réseau cristallin contrairement à la dislocation partielle. Par ailleurs, autour des dislocations parfaites, le cristal est reconstruit idéalement alors que les dislocations partielles induisent des défauts d'empilement dans la structure. Ces défauts sont appelés fautes d'empilement.

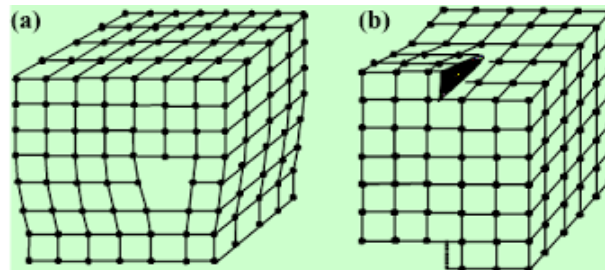


Figure 1.2: Deux types de dislocations: (a) Dislocation coin, (b) Dislocation vis

Les dislocations peuvent se déplacer soit par glissement, soit par montée. Pour qu'une dislocation puisse glisser, il faut à la fois que sa ligne et son vecteur de Burgers appartiennent à

un plan de glissement (on dit qu'elle est « glissile »). Si ce n'est pas le cas, la dislocation est dite sessile. Intuitivement on peut supposer que les plans et les directions denses sont respectivement les plans et directions privilégiés de glissement des atomes et donc des dislocations. Ainsi, pour une structure cristalline de type blende de zinc comme GaSb ou GaP, les plans denses sont les plans $\{111\}$ et les directions denses sont de type $\langle 110 \rangle$.

Une dislocation ne peut pas se terminer abruptement dans le cristal. Elle peut soit se terminer en surface, soit boucler sur elle-même, soit rencontrer une autre dislocation. Leurs jonction peuvent alors former un noeud sessile.

De nombreux ouvrages et thèses détaillent les propriétés des dislocations ([8], [9], [10], [11], [12], [13]).

Dans ce mémoire de thèse, nous intéresserons aux dislocations comme défauts dominants pour les structures hétéroépitaxiées à fort désaccord de paramètre comme GaSb sur Si.

Les parois d'inversion

La croissance de matériaux polaires sur des matériaux non polaires peut s'accompagner de la formation de défauts comme les parois d'inversion (APBs pour antiphase boundaries en anglais) [14]. Ces parois sont formées par des liaisons III-III ou V-V. Elles délimitent des domaines d'inversion (domaines cristaux avec polarité inversée appelés APDs antiphase domains en anglais). Ce type de défauts planaires a été abordé pour la première fois par Holt en 1969 dans le cas de l'épitaxie de GaAs sur Ge [15].

L'apparition des APDs est liée à une couverture initiale du substrat de silicium par une couche mixte d'éléments III et V comme montré sur la figure 1.3(a). Outre une couverture mixte (éléments III/éléments V) de la surface du substrat, les marches monoatomiques du silicium (de hauteur $\frac{a}{4}$ sur substrat (001)) sont responsables de la formation de domaines d'inversion (figure 1.3(b)).

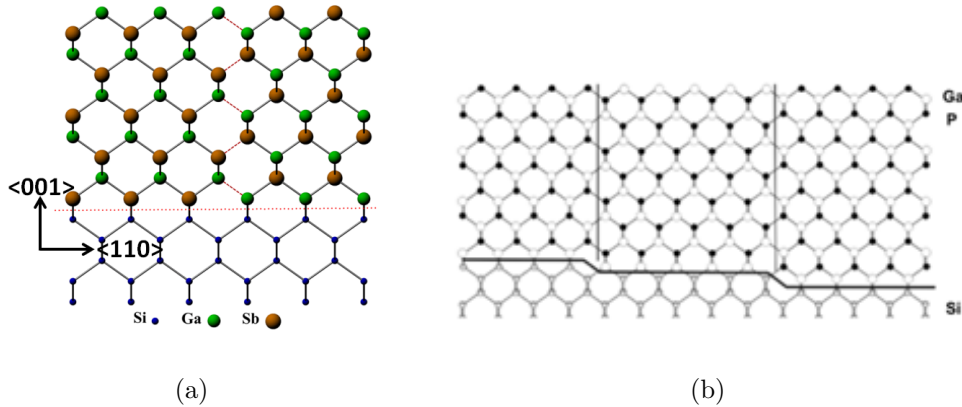


Figure 1.3: Structure atomique des parois d'inversion: (a) Couverture initiale mixte du substrat: cas GaSb sur Si [7] (b) Formation des parois d'inversion au niveau de la marche monoatomiques des substrats de Si: cas GaP sur Si [16].

Les parois d'inversion peuvent apparaître dans les plans (110), (111), (100), (311) et (211). L'annihilation des parois d'inversion est nécessaire puisque les liaisons III-III ou V-V peuvent être des centres de recombinaison non radiatifs.

Les substrats de silicium orientés nominale (001) possèdent naturellement des marches monoatomiques $\frac{a}{4}$ (du fait d'une très faible désorientation résiduelle, ou liée aux rugosités de surface). L'utilisation de substrats vicinaux va favoriser la formation de double-marches

de hauteur $\frac{a}{2}$ qui contrairement aux marches monoatomiques ne sont pas responsables de la formation de domaines d'inversion. Dans le cas d'un substrat désorienté, la surface n'est plus exactement suivant le plan (001). Un angle α existe entre le plan (001) et la surface désorientée. La longueur des terrasses est alors donnée par $L = \frac{a}{4 \tan \alpha}$ [17].

Les macles

Les macles sont des défauts d'empilement étendus planaires. Dans les structures cubiques de type diamant et blende de zinc, on les observe dans les plans (111). Les macles peuvent être aussi définies comme une rotation d'une partie du cristal de 60 ou 180 ° autour de la direction $\langle 111 \rangle$. Le plan commun entre la partie maclée et non maclée est appelé plan de macle. Les deux parties du cristal de part et d'autre du plan de macle, présentent une symétrie miroir [8], [18]. Les macles sont des centres diffusant des porteurs ([19], [20]) et peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison non radiatifs [21].

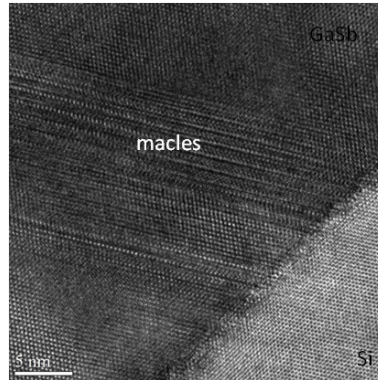


Figure 1.4: Image HRTEM illustrant des macles à l'interface GaSb sur Si

1.2 État de l'art

Dans cette partie, nous présenterons l'état de l'art de la caractérisation structurale d'hétérostructures à base de GaSb et GaP sur Silicium.

1.2.1 GaSb sur Si

La première croissance de GaSb sur Si a été réalisée dans les années 80 par Malik et al. ([22], [23]) par épitaxie par jet moléculaire à une température de croissance de 550 ° C. La structure étudiée comporte 600 nm de couche tampon d'AlSb puis un super-réseau (*GaSb/AlSb*) de période 10 nm. L'intérêt d'introduire un super-réseau est de bloquer les dislocations traversantes dues au fort désaccord paramétrique entre le GaSb et le Si. Ils ont montré, en utilisant la diffraction de rayons X, que cette structure est en tension à cause de la différence des coefficients de dilatation thermique entre la couche épitaxiée et son substrat. La présence de forte densité de dislocations et de domaines d'inversion a été confirmée par microscopie électronique.

Si on ne prend pas en compte les travaux d'Ulicide et al. en 1995 [24], où le GaSb a été utilisé comme couche tampon pour l'épitaxie de GaAs sur silicium, il a fallu attendre le milieu des années 2000 pour que des équipes s'intéressent à nouveau à l'épitaxie de GaSb sur Si. L'utilisation d'une couche tampon intermédiaire d'AlSb semble avoir joué un rôle majeur dans l'amélioration de la qualité des structures épitaxiées.

Mode de croissance de GaSb et AlSb sur Si

En 2006 et 2010, Kim et al. [25], [26] ont étudié la croissance de GaSb directement sur Si sans couche tampon d'AlSb. Ils ont montré que les îlots 3D de GaSb ne coalescent pas complètement même après 250nm d'épaisseur. La Figure 1.5 montre des îlots de GaSb de 250nm d'épaisseur en (a) et leur coalescence en partie (b) pour cette même épaisseur.

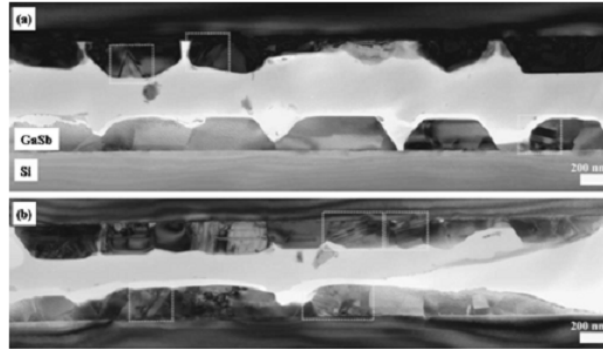


Figure 1.5: Mode de croissance d'un échantillon GaSb directement épitaxié sur Si sans couche tampon: (a) zone avec îlots 3D de GaSb (b) zone avec coalescence de ces îlots [25].

Récemment en 2013, Vajargah et al. [27] ont étudié les premières étapes de croissance de GaSb sur Si. Ils ont montré que le mode de croissance de GaSb est de type Volmer Weber. Ils ont attribué cette croissance 3D à la forte diffusion en surface des atomes de Ga. Le mode de croissance d'AlSb sur Si a également été étudié par Balakrishnan et al. en 2005 [28]. Ils ont montré que l'AlSb croît en forme de boîtes quantiques (petits îlots) qui coalescent à plus faible épaisseur que le GaSb. Dans le paragraphe suivant, on discutera le rôle de la couche tampon (buffer en anglais) AlSb dans la croissance de GaSb sur Si.

Rôle de la couche tampon AlSb

Akahane et al. [29] [30] ont été les premiers à optimiser l'épaisseur du buffer AlSb en utilisant la diffraction des rayons X. La figure 1.6 montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction 004 du GaSb en fonction de l'épaisseur nominale d'AlSb. La taille optimale dans leur cas était de 5 nm. En utilisant ce buffer, ils ont constaté une nette amélioration de la rugosité du GaSb. La couche AlSb semble donc améliorer la qualité cristalline du GaSb. A titre d'explication, ils proposent que la couche d'AlSb modifie l'énergie de surface de Si pour favoriser une croissance 2D de GaSb. Ainsi, le rôle d'AlSb ressemble à celui d'un surfactant. En effet, l'aluminium favorise le mouillage par la réduction de l'énergie d'interface avec le silicium. L'AlSb modifie aussi la morphologie de surface qui favorise ainsi la croissance d'une meilleure qualité cristalline de GaSb sur Si.

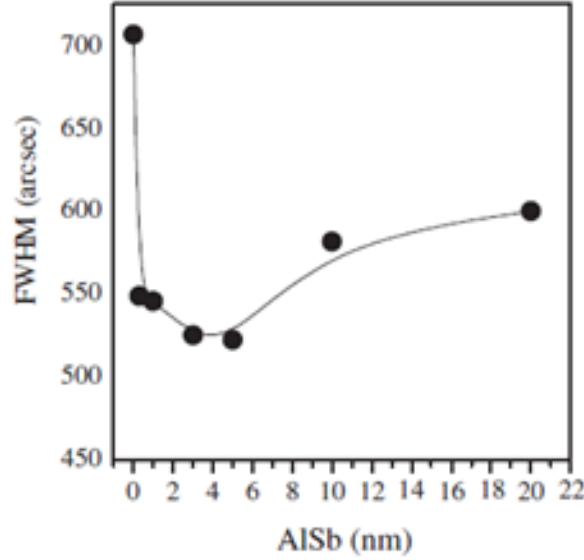


Figure 1.6: Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction 004 de GaSb en fonction de la taille de la couche tampon d'AlSb [29]

Afin de mettre en évidence le rôle de la couche tampon d'AlSb, Kim et al. [25] ont comparé la croissance de GaSb avec et sans cette couche. Ainsi, la structure sans tampon donne lieu à une mauvaise qualité cristalline avec croissance de gros îlots GaSb. La deuxième structure, avec tampon, présente une couche GaSb continue parfaitement 2D pour une épaisseur de 500nm avec un réseau régulier de dislocations d'accommodation à l'interface.

Par ailleurs, Kim et al. [25] ainsi qu'Akahane et al. [30] ont attribué un rôle supplémentaire à la couche AlSb. Elle aiderait à bloquer les dislocations à l'interface avec le Silicium pour former un réseau parfait de dislocations d'accommodation de maille (dislocations de type 90°) comme le montre la figure 1.7.



Figure 1.7: Réseau d'accommodation de maille à l'interface GaSb/AlSb/Si [25]

Il a fallu attendre 2011 pour voir la première étude de la morphologie des îlots AlSb. Vajargah et al. [31], en utilisant le STEM-HAADF et la GPA (Geometrical Phase Analysis), ont confirmé que la couche tampon d'AlSb forme des îlots à l'interface et génère un réseau parfait d'accommodation du désaccord paramétrique avec le substrat de Si comme le montre la figure 1.8.

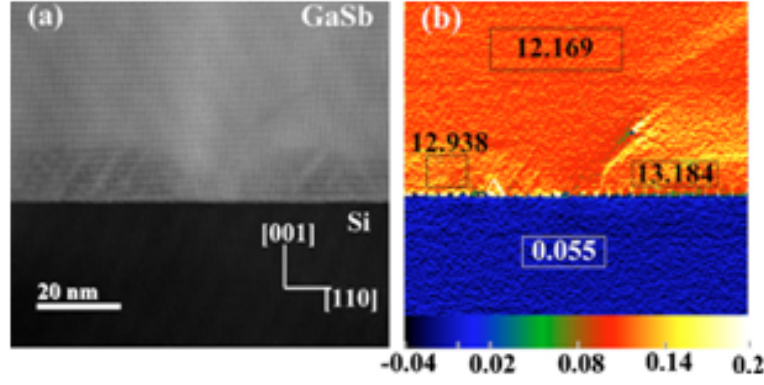


Figure 1.8: Illustration de la morphologie de la couche tampon AlSb: (a) Image STEM-HAADF, (b) GPA (Geometrical Phase Analysis) [31]

Il est à noter que le buffer AlSb a été aussi utilisé pour la croissance d'InSb sur Si [32]. Les mêmes résultats ont été obtenus, à savoir une amélioration de la qualité cristalline de l'InSb après croissance d'une couche tampon d'AlSb. Le désaccord paramétrique entre l'InSb et le Si est de 19% alors qu'il est de 13% entre l'AlSb et le Si. La couche tampon d'AlSb permet donc de réduire le désaccord paramétrique entre l'InSb et le Si.

Les dislocations traversantes

Les dislocations traversantes sont les défauts majeurs dans ces structures à cause du fort désaccord paramétrique entre le GaSb et le Si (12%). Ils sont de l'ordre de 10^{11} à 10^{10} cm^{-2} à l'interface GaSb sur Si.

Or, depuis les années 60 [8], il est connu que la densité de dislocations diminue avec l'épaisseur de l'échantillon [25] [30]. Dans ce contexte, Akahane et al [33] ont étudié l'évolution de la densité de dislocations traversantes en fonction de l'épaisseur. Ils ont montré que la densité de dislocations diminue de $3 \cdot 10^9$ à 10^8 cm^{-2} après $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur (voir figure 1.9).

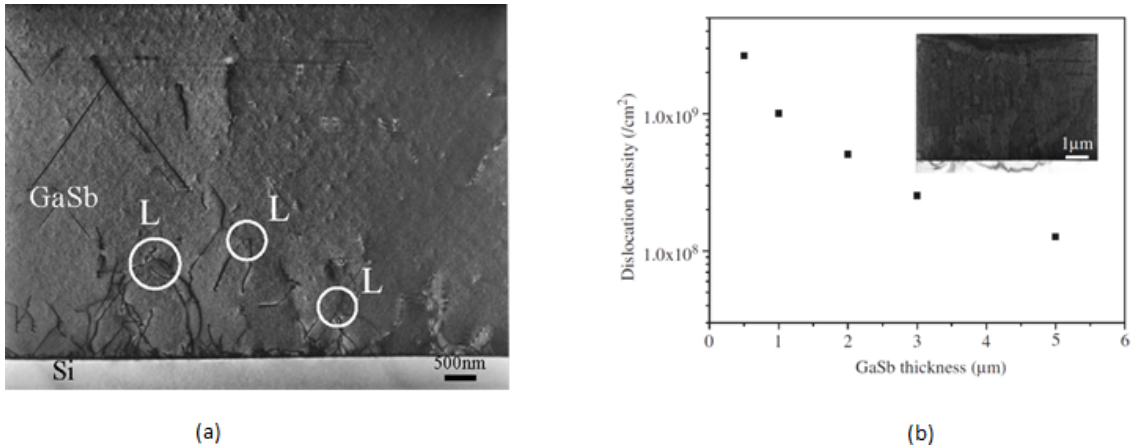


Figure 1.9: Densité de dislocations: (a)Image TEM montrant des boucles de dislocations indiquées en L, (b)Densité de dislocations en fonction de l'épaisseur de GaSb épitaxiées sur Si [33].

La réalisation de dispositifs optoélectroniques dans les structures à base de GaSb sur Si nécessite une épaisseur la plus faible possible avec une densité de dislocations de l'ordre de 10^6 cm^{-2} . Atteindre une si faible densité de dislocations résiduelles semble malheureusement nécessiter l'épitaxie de couches très épaisses incompatible avec une stratégie d'intégration III-V

sur silicium.

L'introduction des super-réseaux a été une voie intéressante pour réduire à la fois la densité de dislocations et donc l'épaisseur de la couche à épitaxier pour atteindre un niveau convenable de dislocations résiduelles. Toyota et al. [34] ont étudié l'impact de 3 types de super-réseaux (AlGaSb/GaSb) sur l'évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur. A partir des images TEM, ils ont estimé que la densité de dislocations après le super-réseau est de 10^8 cm^{-2} pour une épaisseur entre 2 et 3 μm . La figure 1.10 extraite de [34] montre le déplacement des dislocations dans la structure étudiée. Les interfaces du super-réseau favorisent la courbure des dislocations.

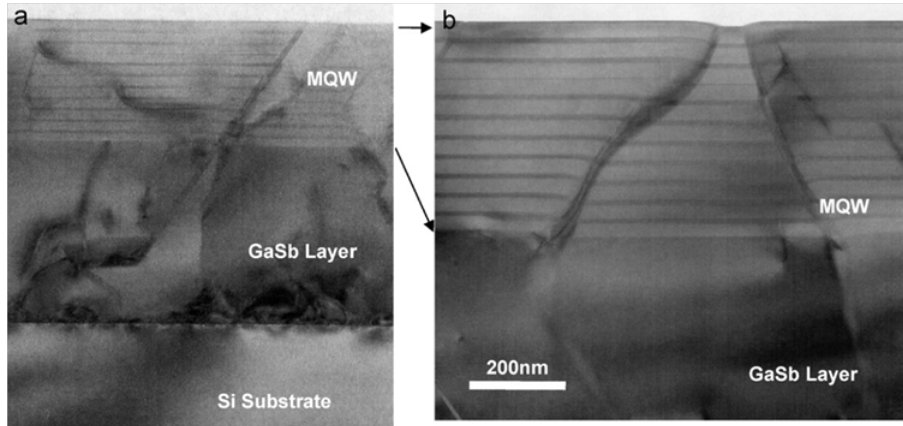


Figure 1.10: Image TEM de la structure étudiée par Toyota et al (a) Structure complète (b) Zone agrandie du super-réseau [34].

Récemment en 2014, Yoen et al. [35] ont utilisé un autre type de super-réseau ($\text{AlSb}/\text{AlGa}_{0.66}\text{Sb}_{0.34}$). Ils ont confirmé que le super réseau agit comme filtre de dislocations.

Cependant, l'accumulation de la contrainte dans les super-réseaux peut également contribuer à la création de dislocations de relaxation. Une solution serait d'utiliser des structures à contraintes compensées afin d'éviter d'accumuler les contraintes [36]. Dans les structures à base de GaSb sur Si, il n'y a jamais eu d'études utilisant des super-réseaux à contraintes compensées pour réduire la densité de dislocations résiduelles contrairement au cas de GaAs sur Si [37].

Une autre solution pour réduire la densité de dislocations traversantes le plus proche de l'interface serait d'utiliser un substrat nano-structuré. Nakamura et al. [38] ont épitaxié pour la première fois du GaSb et AlGaSb sur substrat nano-structuré. La croissance a été effectuée sur des nanoouvertures réalisées dans une très fine couche de SiO_2 déposée sur le substrat de silicium. Ils ont montré que la densité de dislocations traversantes est alors de l'ordre de 10^9 à 10^8 cm^{-2} seulement à 90nm de l'interface GaSb sur Si. Le réseau d'accommodation de maille à l'interface est absent dans ce cas. Ce type d'épitaxie (dans des nano-ouvertures) a déjà été largement utilisé pour l'épitaxie de structures GaAs sur Si [39] [40] [41] [?]. La figure 1.11 montre une coupe transverse de GaSb épitaxié sur substrat nano-structuré de Si avec une faible densité de dislocations

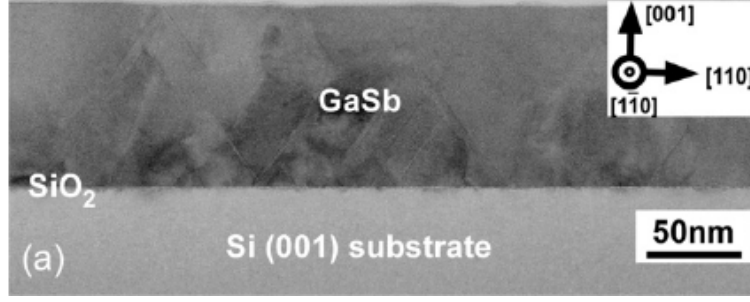


Figure 1.11: Image HRTEM de GaSb épitaxié sur substrat de Si nano-structuré [38].

Comme les dislocations les autres défauts cristallins que sont les macles et les parois d'inversion peuvent aussi dégrader la qualité cristalline et donc les propriétés opto-électroniques des couches de GaSb épitaxiées.

Les parois d'inversion et les macles pour GaSb sur Si

Huang et al. [42] ont été les premiers à s'intéresser aux parois d'inversion présentes dans les couches épitaxiées de GaSb sur Si (001). Ils ont effectué, pour la première fois, la croissance de GaSb sur substrats vicinaux de Si (entre 2.5° et 5° d'angle de vicinalité). Ils ont remarqué qu'avec 5° de vicinalité, la densité de domaines d'inversion devient inférieure à 10^3 cm^{-2} .

De 2009 à 2013, l'équipe de G.A. Botton au Canada s'est intéressée aux parois d'inversion et aux macles dans les structures à base de GaSb sur Si ([43], [21], [44]) en utilisant la microscopie électronique en transmission (TEM/STEM).

Ils ont attribué la formation des parois d'inversion à la couverture mixte de la surface du substrat de silicium. Cette couverture est due à l'équivalence de l'affinité chimique entre le silicium et les éléments du groupe III et V. En utilisant des substrats vicinaux, ils ont montré que la taille des domaines d'inversion est réduite, ce qui favorise la recombinaison des parois d'inversion (voir figure 1.12). Ils ont montré également que la croissance d'une pré-couche de Ga permet d'éviter la formation des domaines d'inversion plus efficacement qu'une pré-couche d'antimoine.

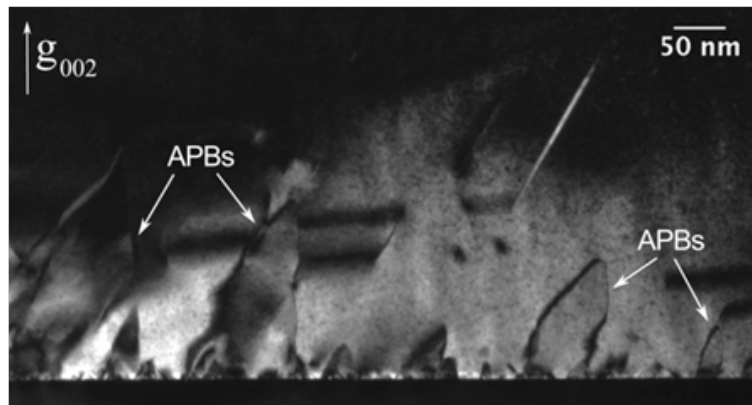


Figure 1.12: Images TEM en deux ondes 002 en champ sombre illustrant la fermeture des domaines d'inversion (APDs) et les parois d'inversion qui les délimitent (APBs) pour GaSb épitaxié sur un substrat vicinal de silicium ($\sim 5^\circ$ de vicinalité) [44].

Par ailleurs, ils ont aussi confirmé que l'interaction entre les macles et les parois d'inversion ne permet pas forcément de les annihiler (voir figure 1.13).

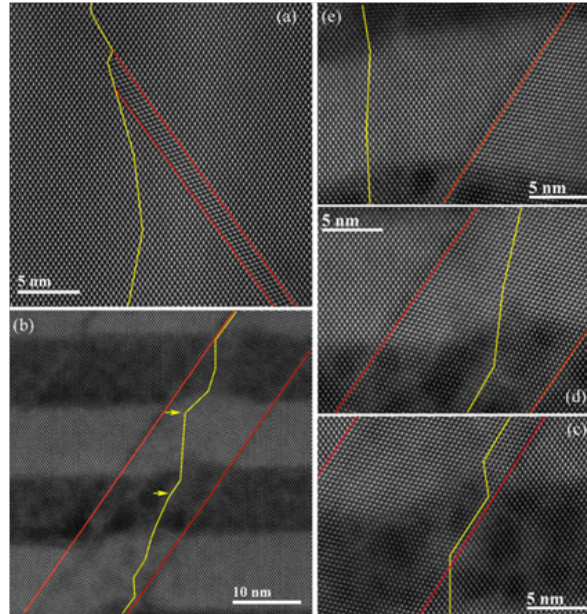


Figure 1.13: Différents interactions entre parois d'inversion (en jaune) et des Macles (en rouge) pour un super-réseau AlSb/GaSb épitaxié sur Si [43].

Pour l'étude des macles, ils se sont intéressés à la relation entre la vicinalité des substrats de Si et la génération des macles dans plusieurs matériaux III-V. Ils ont montré qu'en utilisant le procédé de croissance par avancée de marche ("step-flow"), il y a une suppression systématique des macles dans la direction opposée au tilt et une augmentation dans l'autre direction. Enfin, ils ont aussi proposé que l'utilisation d'un pré-couche de Gallium permet de réduire la génération des macles pour les hétérostructures à base de GaSb épitaxiées sur silicium.

Dans le paragraphe suivant, nous présentons une comparaison entre les résultats des couches GaSb épitaxiées sur silicium et les résultats obtenus sur substrats GaAs.

Croissance de GaSb sur substrat de GaAs

Tout comme l'épitaxie sur substrat de Si, le mode de croissance de GaSb sur substrat de GaAs est 3D due au fort désaccord paramétrique entre GaSb et GaAs(7.8%). Ce désaccord s'accompagne, comme dans le cas du silicium, par la présence d'une forte densité de dislocations résiduelles. Les dislocations sont alors les seuls défauts présents contrairement à la croissance de GaSb sur Si. En effet, le substrat de GaAs étant polaire, il n'existe pas de parois d'inversion dans ce cas. Il est aussi plus facile de contrôler l'état de surface des substrats III-V (par préparation chimique et recuit dans le bâti avant la croissance) ce qui permet d'éviter la génération de macles.

En 1994, Kang et al. [45] ont montré que la température de croissance joue un rôle important sur le type de dislocations créées à l'interface GaSb sur GaAs(001). Ils ont constaté la présence d'un réseau périodique de dislocations 90° pour une température de croissance entre 420 et 470 °C. Ils ont aussi attribué la forte densité de dislocations traversantes à la coalescence des îlots GaSb distribués aléatoirement. Ils ont proposé que pour réduire fortement la densité de dislocations résiduelles dans le cas d'une croissance métamorphique, il faut alors contrôler le caractère aléatoire de la génération et coalescence des îlots dès le début de croissance.

Huang et al. [46], [47] ainsi que Kim et al. [48] ont montré que lors des premières étapes de formation de GaSb sur GaAs (et également GaAs sur GaSb [49]), des îlots 3D de GaSb apparaissent dès la troisième monocouche (voir figure 1.14). Il faut noter que la taille des îlots GaSb sur GaAs est plus petite que celle sur Si et que ces îlots coalescent plus rapidement.

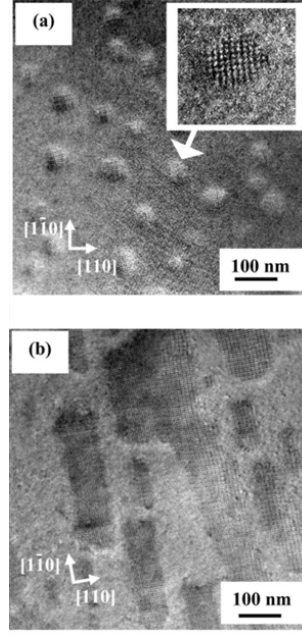


Figure 1.14: Image TEM en vue plane illustrant les premières étape de croissance de GaSb sur GaAs (a) 3 Monocouches de GaSb sur GaAs formant des petits îlots (b) 9 Monocouches de GaSb sur GaAs avec des îlots qui ont coalescé [47].

L'utilisation de couche tampon de type AlSb a également été proposée dans le but d'obtenir une meilleur qualité cristalline de GaSb sur GaAs. Dans ce cadre, Ripalda et al. [50] ont étudié le mode de croissance de couches AlSb sur substrats GaAs(001). Les couches d'AlSb relaxent plastiquement en formant un réseau d'accommodation de maille à l'interface (voir figure 1.15). Ces couches d'AlSb coalescent après 40 monocouches d'épaisseur. Ils ont ainsi proposé d'épitaxier 40 monocouches d'AlSb comme couche tampon pour améliorer la qualité cristalline de GASb épitaxiés sur GaAs et ainsi éviter la croissance directe d'îlots GaSb 3D.

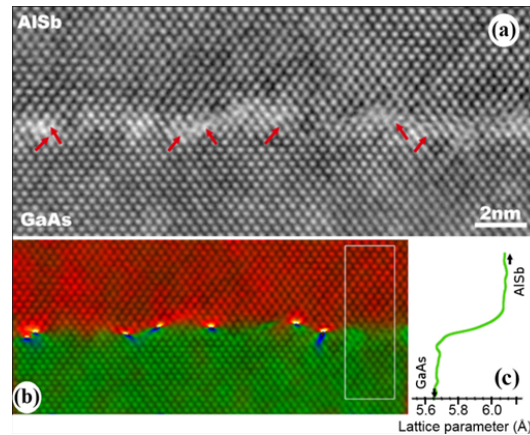


Figure 1.15: Etude de l'interface AlSb sur GaAs (a) image HRTEM du réseau d'accommodation de maille (b) image GPA (Geometrical Phase analysis) (c) Mesure des paramètres de maille à partir de la zone encadrée en (b) [50].

Comme pour la croissance sur substrat de silicium, la forte densité de dislocations résiduelles ($\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à l'interface entre GaSb et GaAs) présente dans ces structures à base de GaSb sur GaAs reste le déficit majeur à surmonter.

Plusieurs tentatives d'annihilation des dislocations traversantes ont été étudiées. Balakrishnan et al. ([51], [52]) ont utilisé une couche tampon d'AlGaSb de composition graduelle. La composition en antimoine de cette couche varie de 3% jusqu'à 46% pour une épaisseur totale de 150nm (avec un pas de 3% de Sb toutes les 10nm). L'utilisation de cette couche graduelle métamorphique a permis de réduire considérablement la densité de dislocations résiduelles. Ils ont mesuré une densité de défauts $< 10^5 cm^{-2}$ au dessus de la couche tampon AlGaSb. D'autres équipes ont utilisé un super-réseau de type $(AlSb(5nm)/GaSb(5nm))$ pour réduire la densité de dislocations et ainsi améliorer la photoluminescence des structures à base de GaSb (voir figure 1.16) [53].

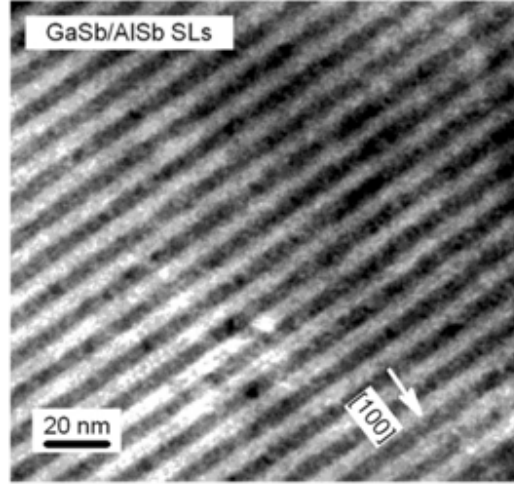


Figure 1.16: Image TEM du super-réseau AlSb/GaSb: faible densité de défauts et absence de rugosité comparé aux super réseaux épitaxiés sur substrat de silicium [53].

Mishima et al. [54] ont utilisé un super-réseau de type $(Al_xIn_{1-x}Sb/Al_yIn_{1-y}Sb)$ et montré qu'en variant la composition de cet alliage, la densité de dislocations diminue de près de 30% à 50% par comparaison à la même structure sans super-réseau. Des observations similaires ont été faites sur substrat d'InP [55]. Ils ont montré que l'utilisation d'un super-réseau (AlSb/GaSb) était plus efficace pour diminuer la densité de dislocations résiduelles qu'une simple couche tampon d'AlGaSb (voir figure 1.17).

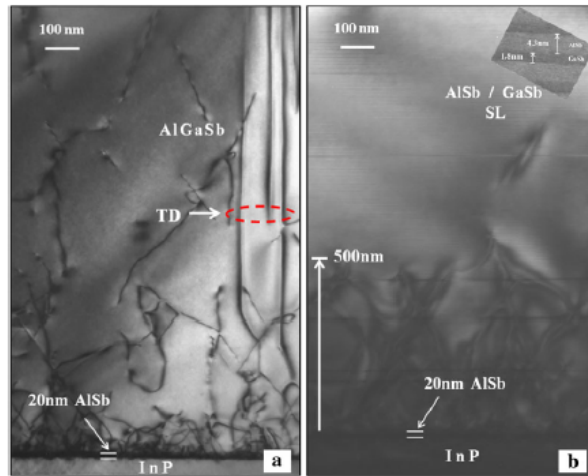


Figure 1.17: Images TEM de GaSb sur InP en utilisant: (a) couche tampon AlGaSb. (b) super-réseau AlSb/GaSb [55].

Cette comparaison bibliographique révèle que le seul défaut commun entre la croissance de GaSb sur substrat GaAs et de GaSb sur silicium est la présence de dislocations résiduelles. Les macles et les parois d'inversion ne sont présentes que dans le cas de l'épitaxie sur Si.

1.2.2 GaP sur Si

En raison du très faible désaccord paramétrique, l'épitaxie de GaP sur silicium ne s'accompagne pas de la présence de forte densité de dislocations résiduelles liée à la mise en place très tôt dans la croissance d'un processus de relaxation plastique (comme pour GaSb sur Si). Les défauts cristallins de type macles et parois d'inversion peuvent tout de même se développer.

Pour le GaSb sur Si, l'épitaxie par jet moléculaire (MBE en anglais) est la technique de croissance la plus utilisée. Dans le cas du GaP, en plus de la MBE, l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD en anglais) est également employée.

La première épitaxie de GaP sur Si(001) a été effectuée par Kenji Morizane en 1976 par MOCVD [56]. Il a utilisé la méthode de gravure sélective par voie chimique "etch pit" pour étudier les domaines d'inversion dans les semi-conducteurs III-V sur Si (voir figure 1.18). Il a attribué la structure des domaines à des irrégularités liées aux défauts présents à la surface du substrat. La première croissance par MBE a été réalisée par Steven et al. en 1983 sur Si(211) [57] où l'utilisation d'un tel substrat permet d'éviter la génération de parois d'inversion.



Figure 1.18: Images TEM en vue plane: structure des domaines d'inversion révélée chimiquement pour GaP sur Si [56].

Mode de croissance et origine des défauts

Olsen et al. [58] ont étudié l'effet de la température sur le mode de croissance du GaP épitaxié par MOCVD sur Si. Une basse température (500 °C) donne lieu à une croissance 2D qui couvre complètement la surface du substrat. La croissance devient de plus en plus 3D avec l'augmentation de la température. Pour les défauts présents, ils ont mentionné qu'une vitesse de croissance élevée permet de réduire la densité des dislocations et les fautes d'empilement à l'interface GaP sur Si. Il ont attribué la forte densité de défauts à l'interface à la présence de résiduels de SiC et SiO_2 .

Par ailleurs, du fait du faible désaccord paramétrique entre le GaP et le Si (0.37%), l'épaisseur

critique est plus importante que dans le cas de GaSb sur Si et ce dès les premières monocouches. Soga et al. [59] ont estimé cette épaisseur à 90nm.

Ernest et Pirouz [60] ont étudié la formation des défauts planaires (macles et défauts d'empilement) à l'interface GaP sur Si, obtenus par croissance MOCVD. Ces défauts apparaissent même en dessous de l'épaisseur critique du GaP sur Si ($\sim 90nm$). Leur origine ne peut donc pas être liée à la contrainte et/ou la différence des coefficients de dilatation thermique. Ils ont suggéré que ces défauts sont simplement dus à des accidents de croissances tel qu'une vitesse de croissance trop rapide, une incorporation de contaminants présent dans le bâti de croissance, ou encore une fuite d'une cellule dans la chambre de croissance.

Les inhomogénéités et les contaminations présents sur le substrat modifient l'énergie de surface et peuvent aussi être à l'origine des fautes d'empilement. Pendant la croissance 3D, la coalescence des îlots peut aussi être à l'origine de ces défauts [61], [62].

Pour la suite de cette étude bibliographique consacrée à l'étude de croissance de GaP sur substrat silicium, nous nous intéresserons à l'étude de défauts majeurs dans ces structures pseudo-morphiques que sont les parois d'inversion.

L'annihilation des parois d'inversion

La recombinaison des parois d'inversion pendant la croissance dépend de plusieurs facteurs notamment la vicinalité du substrat et les différents paramètre de croissance (température, rapport des flux et vitesse de croissance).

Takagi et al. [63] ont été les premiers à observer la suppression des parois proche de l'interface pendant la croissance (à 20nm pour une température de croissance de 450 ° C). Sur des substrats de vicinalité 4°, la croissance de GaP a débuté par une couverture phosphore du substrat de silicium afin d'éviter la génération de domaines d'inversion. En augmentant la température de croissance, on favorise alors la génération de domaines d'inversion dans la mesure où la couverture initiale en phosphore s'est partiellement désorbée. L'épaisseur de matériau nécessaire à la suppression des parois pendant la croissance augmente avec la densité de domaines d'inversion générés à l'interface GaP sur Si (voir figure 1.19). Il est également intéressant de noter que la coalescence d'îlots GaP sur substrat nominal de silicium peut être à l'origine de domaines d'inversion [64].

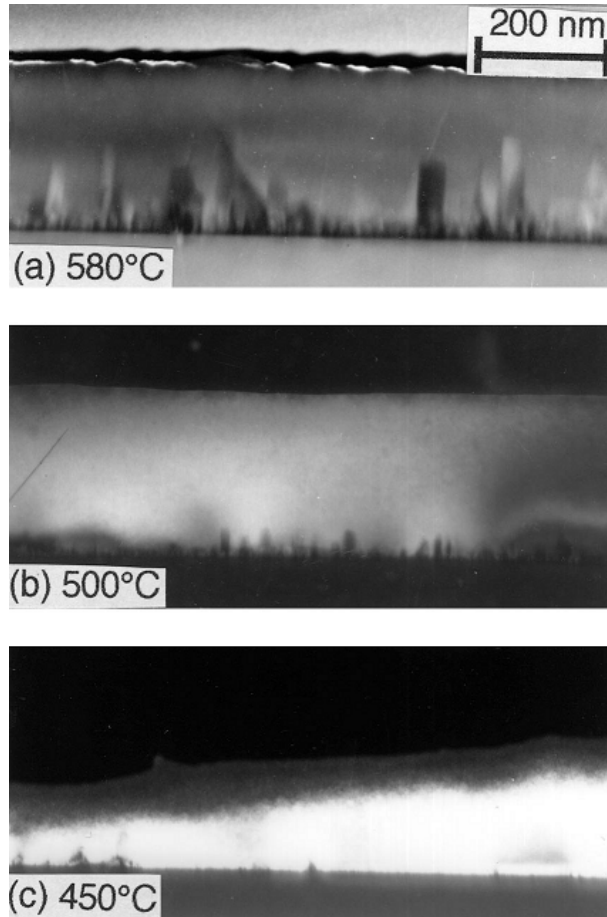
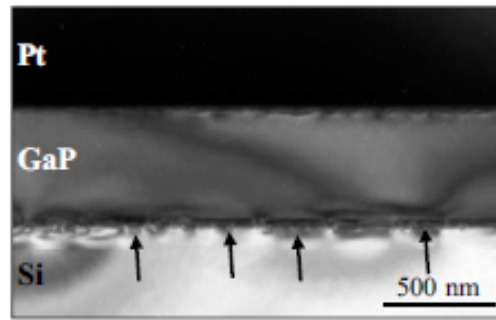
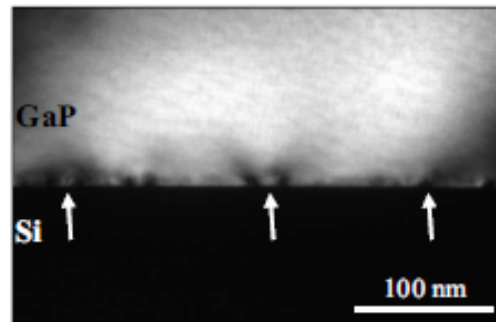


Figure 1.19: Génération de domaines d'inversion et suppression des parois pendant la croissance en fonction de la température (a) 580 ° C (b) 500 ° C (c) 450 ° C. En augmentant la température de croissance on augmente à la fois la densité de domaines générés à l'interface et l'épaisseur de recombinaison des parois d'inversion pendant la croissance [63].

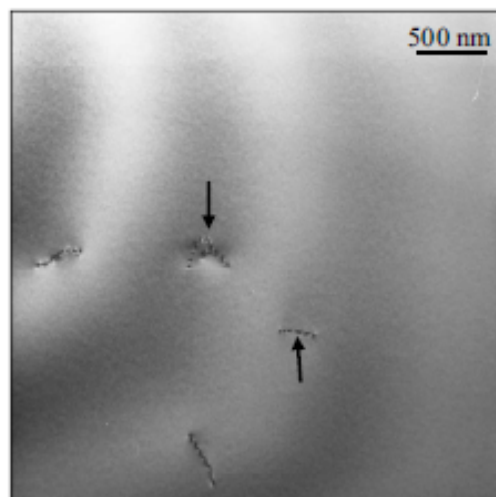
Grassman et al. [65] [66] sont parvenus à éviter la génération de domaines d'inversion en utilisant une couverture initiale de Gallium sur le substrat de Si (voir figure 1.20). Plus précisément, ils ont utilisé un substrat de silicium de vicinalité 6° (suivant $[1\bar{1}0]$) avec une couche de reprise de Si (20nm). Une première couche de Gallium a été déposée par MEE (Migration Enhanced Epitaxy) à 350 ° C suivie de 25nm de GaP en utilisant les mêmes conditions de croissance. Ensuite, une couche de 100nm de GaP a été déposée par MBE à 545 ° C. Cette méthode a permis d'avoir une structure 2D avec la suppression dès le début de croissance de parois d'inversion, de macles et de défauts d'empilement (voir figure 1.20).



(a)



(b)



(c)

Figure 1.20: Images TEM GaP sur Si illustrant la présence que de dislocations comme défauts dans ces structures (indiqué par les flèches) (a)Champ clair (b)Champ sombre (c)Vue plane [65].

Une autre approche pour éliminer les fautes d'empilement consiste à effectuer une série de recuits post-croissance et ce directement dans le bâti (voir figure 1.21) [67].

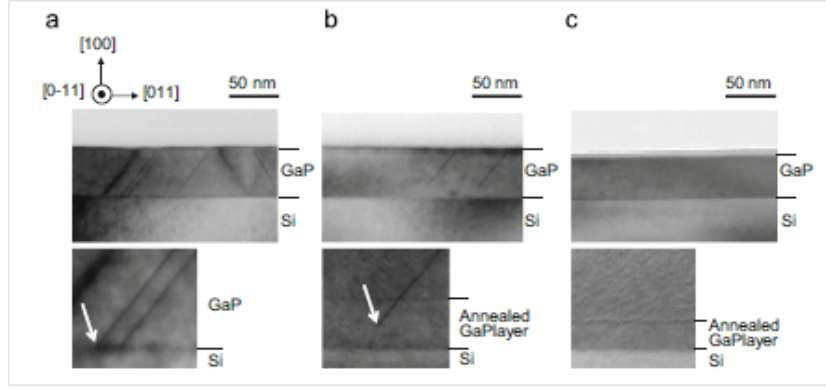


Figure 1.21: Suppression des fautes d'empilement en fonction du recuit: (a) GaP épitaxié (50nm d'épaisseur) sans recuit, (b) recuit 700 ° C, (c) recuit 730 ° C [67].

Par ailleurs, il est possible, par croissance MOCVD, d'annihiler les parois d'inversion après une dizaine de nanomètre d'épaisseur même sur substrat de silicium nominal([68], [69], [70], [71], [72]). Ce principe est basé sur la création de doubles marches par recuit à 975 ° C du substrat nominal de silicium sous pression 750mbar de H_2 pendant 10min. Ensuite, après dépôt d'une fine couche de GaP à basse température (450 ° C) par FME (flow rate modulated epitaxy équivalente à la technique MEE pour l'épitaxie par jet moléculaire), les parois d'inversion ont été supprimées pour des structures de 40 à 50nm d'épaisseur (voir figure 1.22). Une telle approche leur a permis de fabriquer avec succès une structure laser à multi-puits quantiques GaAsNP sur GaP sur Si de haute qualité cristalline [73] (voir Figure1.23).

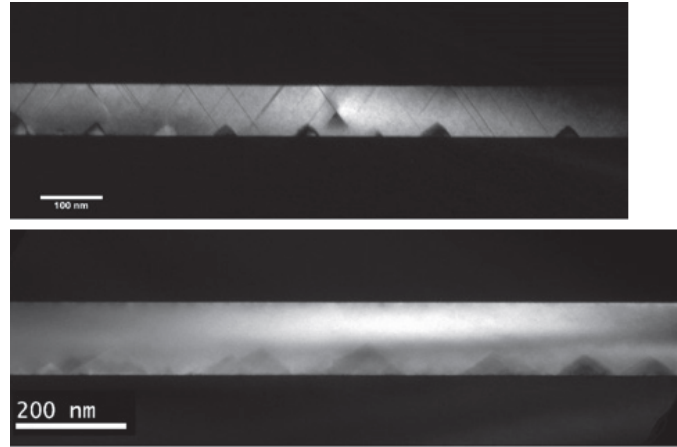


Figure 1.22: Image TEM en champ sombre 002 montrant la fermeture de domaines d'inversion sur substrat de silicium nominal [70].

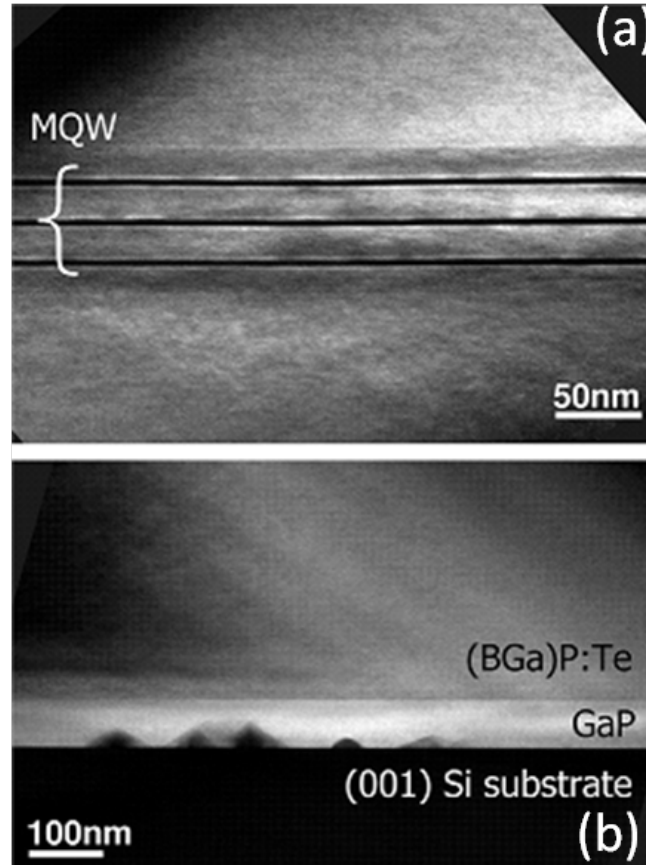


Figure 1.23: Image TEM de la structure active à base de 3 puits GaAsNP en (a) et de l'interface GaP/Si en (b) [73].

D'autres facteurs tels que le rapport III-V et la vitesse de croissance sont susceptibles de jouer un rôle primordial sur la suppression des parois d'inversion pendant la croissance par MBE [74].

Ainsi, Skibitzki et al. [75] ont aussi réussi à supprimer les parois d'inversion après 70nm de croissance de GaP sur un substrat pseudomorphique ($20nmSi_{0.8}Ge_{0.2}/Si(001)$) 4° . Le SiGe a été choisi pour des applications de transistor à hétérojonction polaire. La croissance de GaP a été effectuée par Gas-source-MBE alors que le pseudo substrat de SiGe a été épitaxié par RPCVD (reduced pressure chemical vapor deposition). La température de croissance de ce pseudo-substrat est de $600^\circ C$ afin d'éviter l'éventuelle relaxation plastique qui apparaît pour des températures supérieures à $800^\circ C$ (voir figure 1.24).

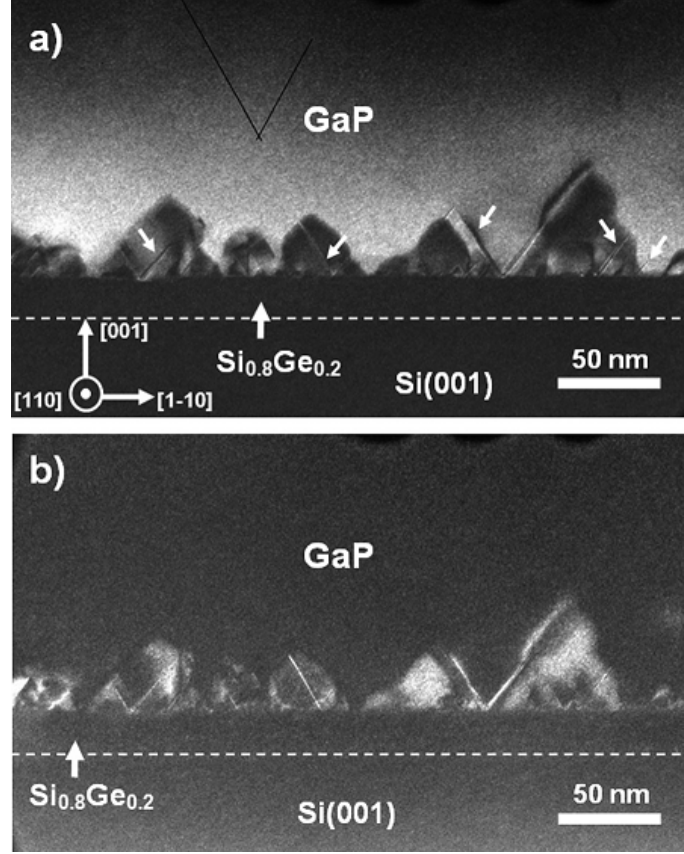


Figure 1.24: Images TEM deux ondes en champ sombre 002 en (a) et $00\bar{2}$ en (b) de l'annihilation des parois d'inversion à 70nm d'épaisseur pour les structures (170nm GaP/20nm $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ /Si(001)) [75].

1.3 Conclusions

Nous avons passé en revue dans ce chapitre les principaux résultats obtenus sur la croissance d'hétérostructures de semi-conducteurs à base de GaSb et de GaP épitaxiées sur substrat silicium (001).

Concernant l'épitaxie d'hétérostructures GaSb, caractérisée par l'existence d'un très fort désaccord paramétrique entre la couche et le substrat, il a été montré l'importance de réaliser une première couche tampon en AlSb afin de favoriser ultérieurement un mode bi-dimensionnel du GaSb. Sans cette couche intermédiaire, la croissance de GaSb sur silicium est toujours tri-dimensionnelle, avec un très faible taux de germination des ilots de GaSb. Il en résulte une rugosité extrêmement forte des couches épitaxiées et de la formation d'important défauts structuraux (comme des macles) lors de la coalescence des ilots. Cette étude bibliographique a également montré l'influence de la préparation de la surface du substrat de silicium sur la qualité structurale des couches épitaxiées. Nous nous sommes donc intéressés d'abord à la préparation de la surface du substrat, puis à celle de la couche intermédiaire AlSb. Le contrôle, et donc la compréhension, du mode de croissance de cette couche intermédiaire AlSb est donc un point clé pour obtenir une couche GaSb de faible rugosité de surface, exempte de défauts majeurs comme les macles.

Il a été également montré l'influence positive sur la densité de dislocations résiduelles d'un multi-réseau [35]. Nous avons donc commencé à étudier les effets d'un multi-réseau contraint (GaSb/AlSb) sur la densité des défauts structuraux comme les dislocations mais aussi leur in-

fluence sur la fermeture des domaines d'inversion.

Concernant la croissance de couche de GaP sur silicium, toutes les études ont aussi montré l'importance de la préparation de la surface du substrat et de l'étape initiale de nucléation. L'utilisation des substrats vicinaux (en particulier de substrat désorienté de 6° autour de la direction $[110]$), semble un des points clé pour éviter la formation de domaines d'inversion. En conjonction avec un traitement de surface adéquat, et de conditions d'épitaxie optimum pour GaP, il a été montré qu'il est possible d'obtenir uniquement des bi-marches avec une couverture en élément III presque totale [65]. Ces deux conditions, si elles sont respectées, permettent d'éviter la génération de domaines d'inversion limités par des parois débouchant en surface des couches épitaxiées.

Nous allons donc étudier l'influence de la vicinalité du substrat ainsi que des conditions initiales d'épitaxie sur la formation des domaines d'inversion et leur évolution pendant la croissance.

Chapter 2

Caractérisation structurale des couches GaSb/Si et influence du début de croissance sur la qualité des couches

Sommaire

2.1	Introduction	30
2.2	Propriétés générales de GaSb sur Si	31
2.2.1	Influence de la dilatation thermique sur l'état de contrainte des couches GaSb	32
2.2.2	Désorientation relative couche/substrat en fonction du miscut	34
2.2.3	Etude du réseau d'accommodation de maille à l'interface GaSb/Si	35
2.2.4	Buffer AlSb: mode de croissance et morphologie	38
2.2.5	Influence de la vicinalité sur la génération des défauts cristallins (parois d'inversion et macles)	41
2.3	Tentative d'amélioration de la qualité des couches par homoépitaxie Si en début de croissance.	45
2.3.1	Descriptif et caractérisation par diffraction x	46
2.3.2	Influence de la température de croissance sur le mode de croissance de la couche tampon AlSb	47
2.3.3	Influence de la reprise de Si sur la génération de défauts (parois d'inversion et macles)	50
2.4	Validation d'un protocole de nettoyage des substrats de Si	53
2.4.1	Principe	53
2.4.2	Comparaison de la qualité structurale par diffraction X	55
2.5	Conclusion	58

2.1 Introduction

Nous venons de voir dans le chapitre précédent que l'hétéroépitaxie de GaSb s'accompagne de plusieurs défauts cristallins étendus. Ceci est contraire à l'homoépitaxie sur substrat de GaSb qui présente une haute qualité cristalline (voir figure 2.1). Ces défauts sont néfastes à la

fabrication de composants à base de GaSb sur Si. La compréhension de leur origine est donc primordiale pour mieux les supprimer lors de la croissance.

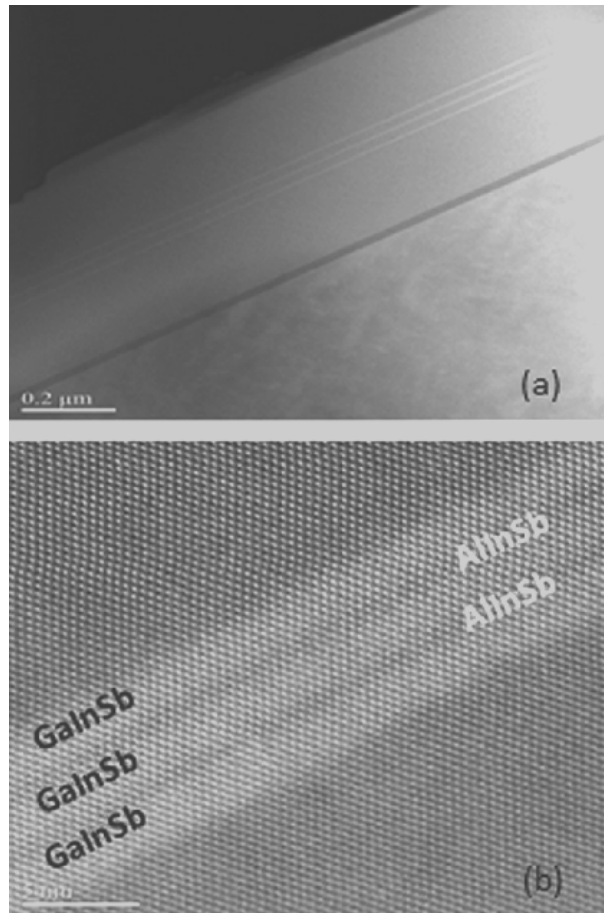


Figure 2.1: Images STEM-HAADF d'une structure homoépitaxiée de GaSb présentant une haute qualité cristalline: (a) structure totale, (b) Puits quantiques de la structure [76]

Dans ce chapitre, nous présentons la caractérisation structurale de trois différentes séries de structures à base de GaSb sur Si. La croissance des échantillons a été effectuée par épitaxie par jet moléculaire au laboratoire IES à Montpellier. A travers cette étude, nous révélons des propriétés générales de la croissance de GaSb sur Si. Ainsi, l'amélioration de la qualité structurale du substrat de Si est un facteur majeur pour réduire la densité de défauts à l'interface GaSb/Si. Par la suite, nous avons donc utilisé en premier lieu des substrats avec reprise de silicium. Enfin, pour améliorer la qualité cristalline de nos matériaux, nous avons développé un protocole de nettoyage de surface des substrats dont l'efficacité a été validée à l'aide de la diffraction des rayons X.

2.2 Propriétés générales de GaSb sur Si

Cette partie décrit l'état de l'art du matériau au début de la thèse. Nous avons étudié les propriétés générales de la croissance de GaSb sur Si. Dans cette étude, nous avons utilisé une série d'échantillons de 100nm de GaSb épitaxiées sur des substrats de silicium de différentes vicinalités (miscut en anglais), après nettoyage des substrats de Si par RCA(méthode de nettoyage chimique humide des substrats basée sur plusieurs étapes d'oxydation pour former un oxyde inorganique sur les substrats [77]). Un buffer d'AlSb a été épitaxié pour tous les échantillons.

6 échantillons ont été étudiés: 3 élaborés sur surfaces (001) nominales et 3 élaborés sur des surfaces vicinales (légèrement désorientées par rapport au plan nominal (001) selon les directions [110]). La différence entre les échantillons sur surface nominale porte sur les premières monocouches de la croissance (voir tableau 2.1). Les étapes de croissance sont données dans le tableau 2.1.

Echantillons	étapes de croissance	miscut
V1566	2 ML d'Al+ 5nm AlSb+ 100nm GaSb sur Si	0 °
V1567	5min sous Sb+ 5nm AlSb+ 100nm GaSb sur Si	0 °
V1568	5nm AlSb+ 10min de recuit 600 ° C+ 100nm GaSb sur Si	0 °
V1545	5nm AlSb+ 100nm GaSb sur Si	1 °
V1551	5nm AlSb+ 100nm GaSb sur Si	4 °
V1546	5nm AlSb+ 100nm GaSb sur Si	8 °

Table 2.1: Étapes de croissance de la série d'échantillons GaSb d'épaisseur 100nm épitaxiées sur des substrats de Si avec des vicinalités différentes.

A travers ces 6 échantillons, on veut mettre en évidence l'influence de la dilatation thermique sur l'état de contrainte et étudier le réseau d'accommodation à l'interface GaSb sur Si. Nous montrons le mode de croissance de la couche tampon AlSb. Nous comparons la morphologie des couches AlSb en fonction du début de croissance et du recuit pour l'épitaxie sur des substrats de surfaces nominales. Nous étudions aussi l'influence de la vicinalité des substrats de silicium sur la génération des défauts.

2.2.1 Influence de la dilatation thermique sur l'état de contrainte des couches GaSb

Pour caractériser l'état de contraintes des couches GaSb, il suffit de mesurer les paramètres perpendiculaires (a_{\perp}) et parallèles au plan de croissance (a_{\parallel}). Ainsi, l'étude a été effectuée sur notre série d'échantillons en utilisant la diffraction X en haute résolution à l'aide d'un diffractomètre PANalytical XpertPro en configuration à trois axes. Nous avons réalisé des cartographies de l'espace réciproque autour des tâches de diffraction: 004, 115 et 224. Les réflexions symétriques 004 permettent de déterminer le paramètre de maille a_{\perp} perpendiculaire au plan de croissance. Le paramètre de maille a_{\parallel} dans le plan de croissance est déterminé à partir des cartographies asymétriques 115 ou 224 en utilisant les valeurs de a_{\perp} déterminées à l'aide des cartographies 004. La méthode de calcul des paramètres de maille est expliquée en détails dans la première annexe.

Nous avons collecté les cartographies symétriques et asymétriques le long des 4 directions azimutales $\langle 110 \rangle$ pour calculer la désorientation relative entre les plans cristallins du GaSb et du Si. La figure 2.2 montre des cartographies de l'espace réciproque autour des réflexions symétriques 004 et antisymétriques 115 de GaSb et du Si.

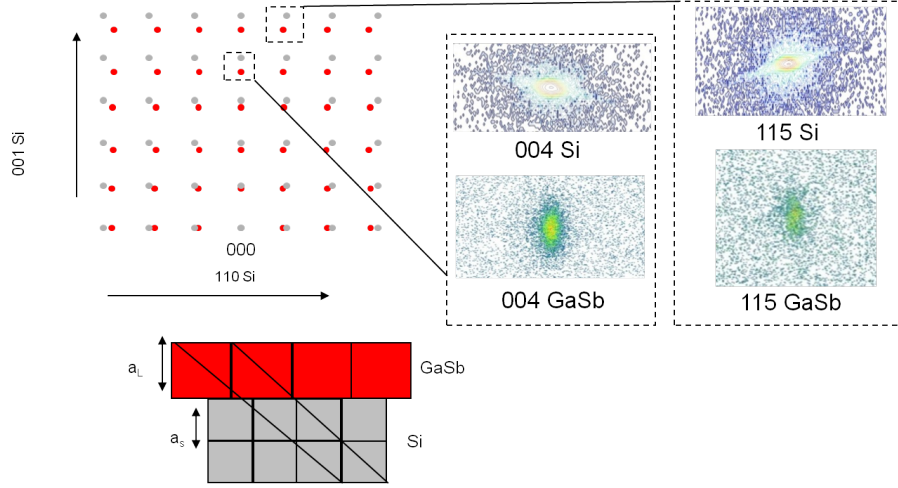


Figure 2.2: A gauche, représentation schématique des mailles cristallines de l'empilement GaSb (en rouge) et du Si (en gris) des réseaux réciproques correspondants. A droite, cartographies expérimentales de l'espace réciproque autour des réflexions 004 et 115.

Le paramètre de maille massif a_{bulk} a été déterminé en utilisant a_{\perp} , a_{\parallel} et les constantes élastiques, c_{11} et c_{12} , de GaSb tel que :

$$a_{bulk} = \frac{a_{\perp} + \left(\frac{2c_{12}}{c_{11}}\right)a_{\parallel}}{1 + \left(\frac{2c_{12}}{c_{11}}\right)}$$

Les résultats sont résumés dans le tableau 2.2:

Echantillons	a_{\perp} (Å)	a_{\parallel} (Å)	a_{bulk} (Å)
V1566: miscut 0 °	6.088 ± 0.002	6.104 ± 0.006	6.095 ± 0.008
V1567: miscut 0 °	6.088 ± 0.002	6.102 ± 0.004	6.095 ± 0.006
V1568: miscut 0 °	6.087 ± 0.002	6.104 ± 0.002	6.095 ± 0.006
V1545: miscut 1 °	6.088 ± 0.005	6.135 ± 0.013	6.110 ± 0.019
V1551: miscut 4 °	6.088 ± 0.008	6.134 ± 0.021	6.110 ± 0.029
V1546: miscut 8 °	6.089 ± 0.003	6.098 ± 0.009	6.093 ± 0.012

Table 2.2: Paramètres de maille mesurés et calculés à partir des cartographies de l'espace réciproque des 6 échantillons GaSb/Si.

Il est à noter que le paramètre de maille massif de GaSb est de 6.095 Å.

On remarque que pour tous les échantillons considérés $a_{\parallel} > a_{bulk}$, ce qui signifie que la couche GaSb est en tension à température ambiante. En effet, cette déformation est due à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le GaSb et le Si à savoir $\alpha_{GaSb} = 7.75 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ et $\alpha_{Si} = 2.59 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ (la température de croissance est $T = 500 \text{ } ^\circ C$).

En effet, on peut calculer le paramètre de maille dans le plan a_{\parallel} en fonction de la température T en utilisant la formule suivante:

$$a_{T1} = a_{T0}(1 + \alpha \Delta T)$$

avec a_{T1} : paramètre de maille final à une température $T1$, a_{T0} : paramètre de maille initial à température $T0$ et $\Delta T = T1 - T0$. Le paramètre de maille du GaSb (a_{HTGaSb}) à température

de croissance est donc égal à $a_{HTGaSb} = a_{GaSb}(1 + \alpha_{GaSb}\Delta T)$ avec a_{GaSb} : paramètre de maille du GaSb à température ambiante et ΔT : la différence entre la température de croissance fixée ici à 500 ° C et la température ambiante.

Or, après croissance de la couche mince, le substrat impose sa contraction thermique lors de la descente en température. Il convient donc de considérer le coefficient de dilatation thermique du Si et non de GaSb pour déterminer $a_{\parallel GaSb}$.

Ainsi: $a_{\parallel GaSb} = a_{HTGaSb}(1 - \alpha_{Si}\Delta T) = a_{GaSb}(1 + \alpha_{GaSb}\Delta T)(1 - \alpha_{Si}\Delta T) = 6.109 \pm 0.008 \text{Å}$.

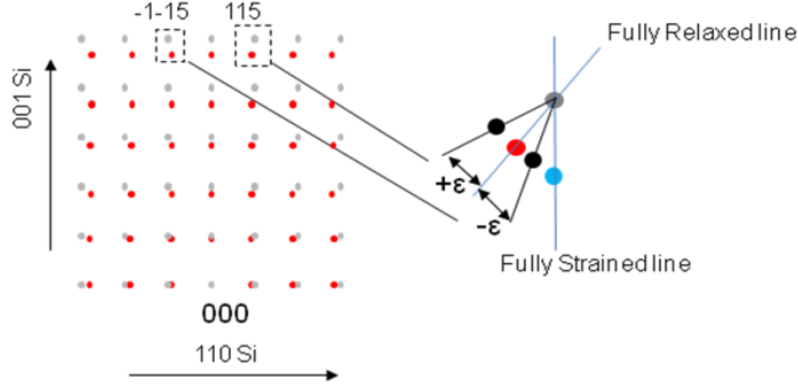
Cette valeur est en très bon accord avec les paramètres de maille dans le plan mesurés pour les différents échantillons.

Notre analyse montre clairement que la différence des coefficients de dilatation thermique explique l'état de contrainte des couches GaSb.

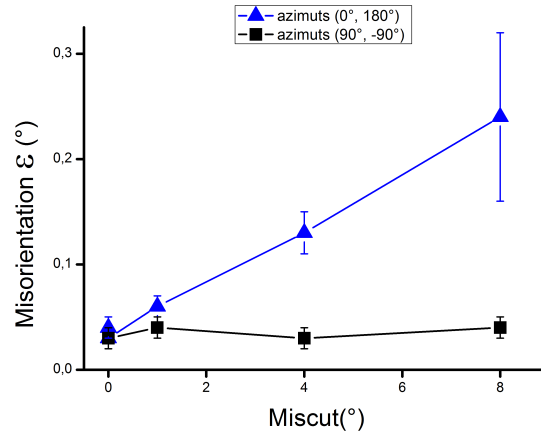
2.2.2 Désorientation relative couche/substrat en fonction du miscut

Dans le cas d'épitaxies de structures à fort désaccord paramétriques et/ou sur surfaces vicinales, le réseau cristallin de la couche peut se trouver légèrement désorienté par rapport au réseau cristallin du substrat. Il est donc nécessaire de considérer un tel effet lors de la détermination des paramètres de maille. En effet, cette désorientation se manifeste par un décalage relatif entre les tâches de diffraction de la couche et du substrat indépendamment de l'état de contrainte de la couche mince comme illustré par la Figure 2.3 où la désorientation relative est notée $\pm\epsilon$. Ce décalage relatif est pris en compte en considérant deux réflexions opposées. La désorientation relative dans une direction azimutale est égale mais de signe opposée à celle mesurée dans la direction azimutale à 180 °. Avec la cartographie 115, on calcule $a_{\parallel}(+\epsilon)$ alors que la cartographie -1-15 donne $a_{\parallel}(-\epsilon)$. On obtient alors $a_{\parallel}(\text{corrigé de la désorientation}) = \frac{(a_{\parallel}(+\epsilon) + a_{\parallel}(-\epsilon))}{2}$. Ce qui permet donc de calculer précisément les paramètres de maille.

Par ailleurs, nous avons cherché à comprendre comment la désorientation varie le long des marches présentes dans les substrats de silicium. La figure 2.3b montre la désorientation relative mesurée parallèlement (azimuts 90 °, -90 °) et perpendiculairement (azimuts 0 °, 180 °) aux marches cristallines en fonction de l'angle de vicinalité. On observe que perpendiculairement aux marches, la désorientation relative entre le GaSb et le Si augmente avec l'angle de vicinalité, alors qu'elle reste presque nulle parallèlement aux marches. Ainsi, la désorientation relative augmente avec la densité de marches.



(a) illustration de la désorientation relative dans le réseau réciproque.



(b) évolution de la désorientation relative en fonction du miscut.

Figure 2.3: Désorientation cristalline relative de la couche GaSb par rapport au substrat de Si en fonction de la vicinalité.

2.2.3 Etude du réseau d'accommodation de maille à l'interface GaSb/Si

Comme précisé dans le chapitre 1, l'accommodation de maille à l'interface de GaSb/Si génère des dislocations. Il nous est paru nécessaire de chercher à identifier leur présence ainsi que leur nature (coin, vis ou mixte) et le champ de déformation associé. Ainsi, les images haute résolution STEM-BF nous ont permis d'observer la présence d'un réseau bidimensionnel de dislocations localisées à l'interface (voir figure 2.4). La distance moyenne mesurée entre deux dislocations est de l'ordre de 35 Å. Cette valeur est très proche de la distance entre deux dislocations coins parfaites (de type 90°) idéales qui permettraient d'accommoder le désaccord paramétrique. En effet la distance (S) nécessaire entre 2 dislocations coins de vecteur de Burgers \vec{b} pour accommoder un désaccord paramétrique (δ) est donnée par la relation suivante $S = \frac{b}{\delta}$. Dans notre cas, le vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{a}{2}[110]$ à l'interface et $\delta = 12.2\%$. La valeur S calculée est de l'ordre de 35.326 Å qui est très proche de la distance mesurée expérimentalement par STEM-BF. Ceci tend à montrer que les dislocations observées sont de type coins parfaites.

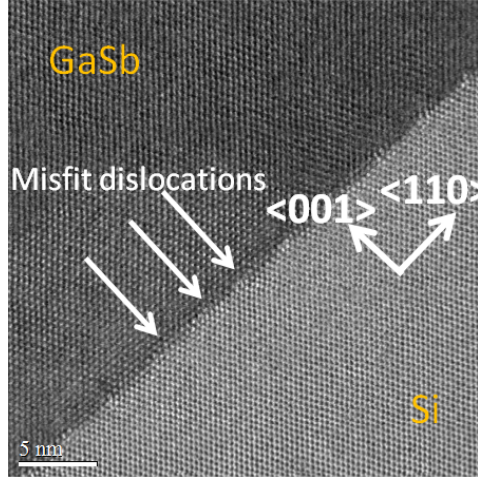


Figure 2.4: Image STEM-BF montrant le réseau de dislocations d'interface

De plus, nous avons réalisé des cartographies (220) de l'espace réciproque en incidence rasante afin de mesurer les distances inter-réticulaires dans le plan perpendiculaire à la surface et d'étudier l'orientation relative des plans cristallins du Si et du GaSb perpendiculairement à la surface. Ce type d'étude nous permettra surtout de déterminer la nature des dislocations présentes à l'interface GaSb sur Si. La figure 2.5 montre une cartographie de l'espace réciproque (220) dans le plan de GaSb sur Si.

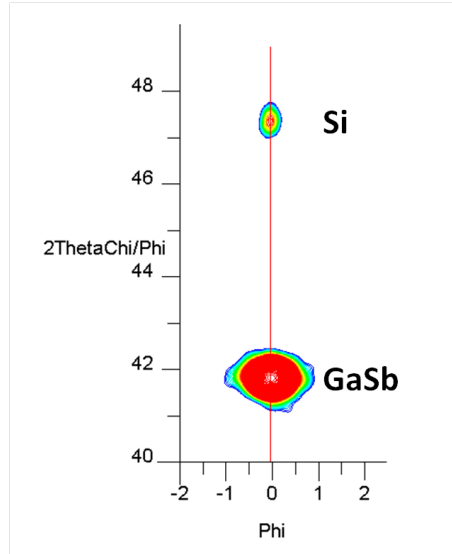
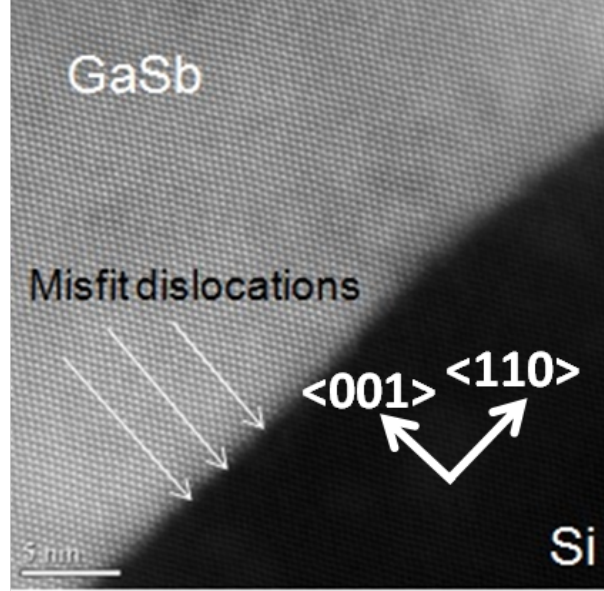


Figure 2.5: Cartographie de l'espace réciproque (220) dans le plan de GaSb sur Si.

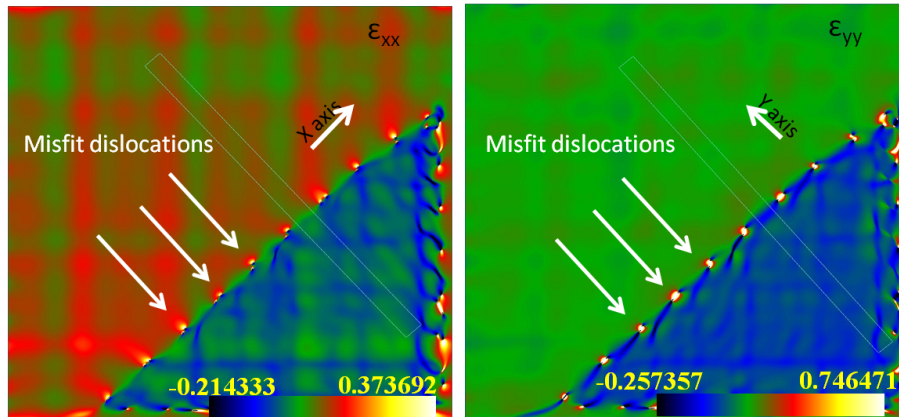
Les pics de GaSb et de Si sont parfaitement alignés le long de ϕ (angle de rotation autour de la normale à la surface) ce qui signifie qu'il n'y a pas de twist entre les deux matériaux. À noter que la précision de la mesure est de 0.1° . Cela signifie que les dislocations d'accommodation de désaccord paramétrique ne contiennent pas de composantes vis et valident les précédentes observations en STEM. Il y a donc bien un réseau de dislocations coins parfaites à l'interface entre GaSb et Si.

Enfin, une analyse GPA (Geometrical Phase Analysis) [78] a été effectuée pour étudier le champ de déformation à l'interface associé à la présence de dislocations. Ces résultats (voir Figure 2.6 (b)) montrent que le champ de déformations autour de chacune des dislocations est très localisé puisqu'il s'étend seulement sur 5\AA (mesuré à partir des profils autour des dislocations).

Le désaccord paramétrique mesuré entre le GaSb et le Si est de $12 \pm 2\%$ dans le plan de croissance et dans la direction de croissance, en accord avec les mesures réalisées par diffraction de rayons X. Il faut noter que le contraste quadrillé des images GPA (figure 2.6 (b)) est lié au bruit du balayage en mode STEM.



(a) Image STEM-HAADF des dislocations d'interface.



(b) Déformation selon x à gauche et selon y à droite.

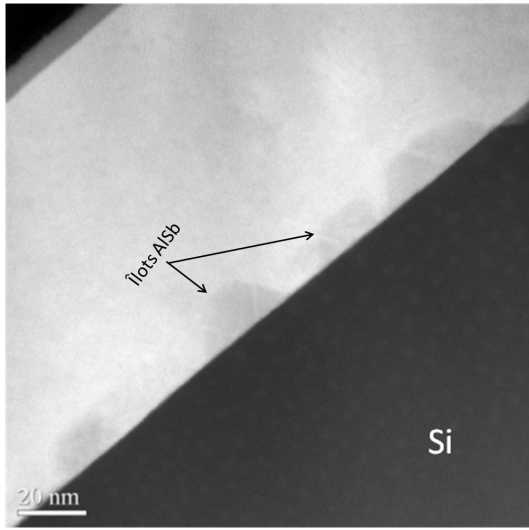
Figure 2.6: Caractérisation du réseau d'accommodation à l'interface GaSb/Si par Geometrical Phase Analysis (GPA). Il s'agit de dislocations coins 90° régulièrement espacées de 35\AA .

En combinant les observations STEM-BF et les analyses GIXRD, nous avons mis en évidence la présence d'un réseau bidimensionnel de dislocations coins à l'interface GaSb/Si. Les études GPA quant à elles ont montré la forte localisation du champ de déformation autour de ces dislocations.

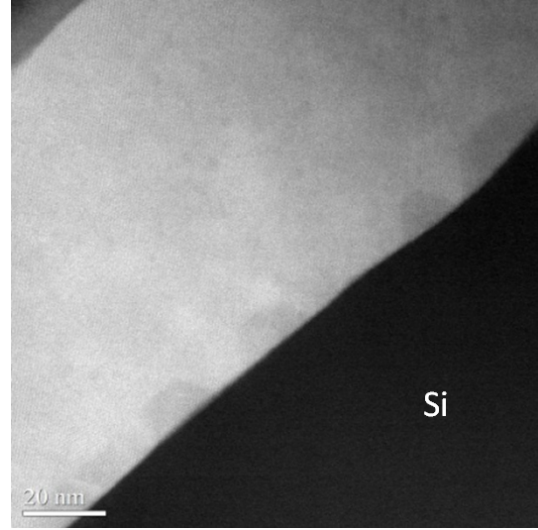
2.2.4 Buffer AlSb: mode de croissance et morphologie

Il a été largement montré dans la littérature qu'il est souhaitable de réaliser un tampon (buffer) d'AlSb pour l'hétéroépitaxie GaSb/Si. Cette couche tampon améliore considérablement la qualité cristalline. On réalise donc systématiquement dans tous les échantillons une hétérostructure Si/AlSb/GaSb.

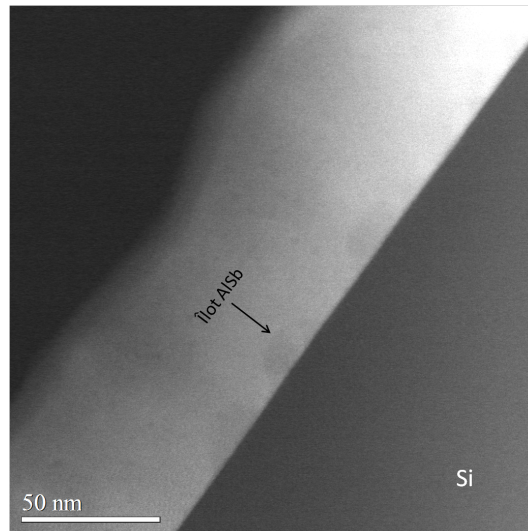
Ainsi, les observations TEM/STEM montrent que ce buffer AlSb croît en îlot 3D pour tous les échantillons (voir Figure 2.7) indépendamment de la vicinalité du substrat. Plus précisément, nous avons pu observer que la morphologie, la taille ainsi que la densité d'îlots ne dépendent pas de la vicinalité.



(a) substrat nominal.



(b) miscut 1°.

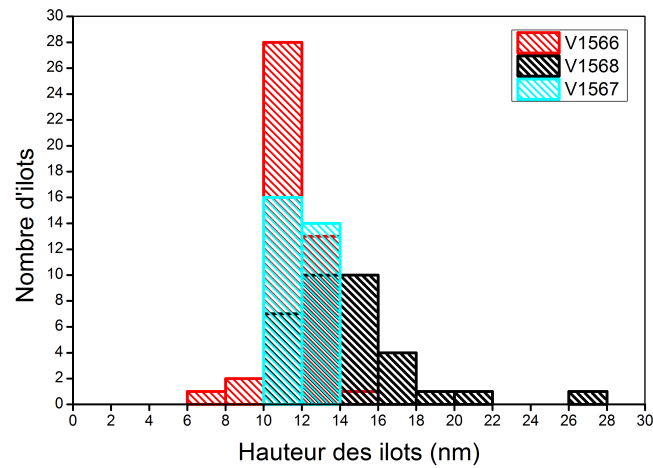


(c) miscut 8°.

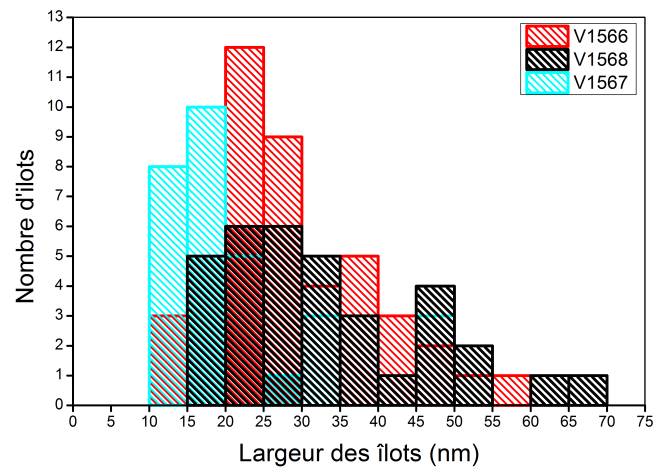
Figure 2.7: Observation STEM-HAADF des îlots AlSb pour trois structures avec différentes vicinalité. La morphologie et la densité d'îlots ne dépendent pas de la vicinalité.

Pour aller plus loin, nous avons analysé les échantillons épitaxiés sur des surfaces nominales

de Si (V1566, V1567, V1568) afin d'étudier uniquement la morphologie des îlots en fonction des trois conditions de croissance sur surface nominale. La température de croissance des trois échantillons est de 500°C . Il est important de noter que dans l'échantillon V1568, la couche tampon a subi un recuit de 600°C pendant 10 min avant la croissance de GaSb (voir tableau 2.1). Quant aux échantillons V1566 et V1567, Leur début de croissance est différent (voir tableau 2.1). Nous avons forcé la sursaturation en élément III pour V1566 et en élément V pour V1567. La figure 2.8 et le tableau 2.3 résument nos mesures (largeur, hauteur et densité des îlots).



(a) Hauteur des îlots.



(b) Largeur des îlots.

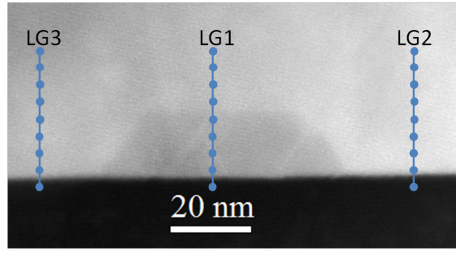
Figure 2.8: Distribution des îlots AlSb en fonction de leurs hauteur en (a) et largeur en (b).

Echantillons	Hauteur moyenne (nm)	Ecart type (nm)	Largueur moyenne (nm)	Ecart type (nm)	densité des îlots (îlots/ μm)
V1566	11.22	1.18	28.48	10.64	24
V1567	11.90	0.99	21.73	10.21	27
V1568	14.46	3.24	33.62	13.45	13

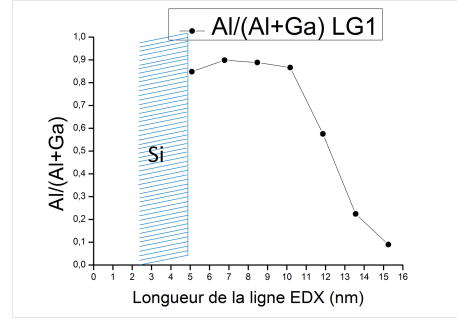
Table 2.3: Statistique sur la hauteur, largeur et densité des îlots pour les échantillons épitaxiés sur surfaces de Si nominales (non-désorienté).

Tout d'abord, on constate que les îlots sont très semblables dans les échantillons V1566 et V1567. Il semblerait donc que débiter la croissance en forçant un excès d'élément III ou V ne modifie pas l'apparition d'îlots ainsi que leur morphologie. En revanche, les îlots sont légèrement plus gros et moins denses dans l'échantillon V1568. Pour rappel, cet échantillon est le seul à avoir subi un recuit à 600 ° C pendant 10 min après dépôt d'AlSb. On peut conclure que ce recuit a eu pour conséquence une coalescence des îlots (équivalent à un processus par murissement d'Ostwald).

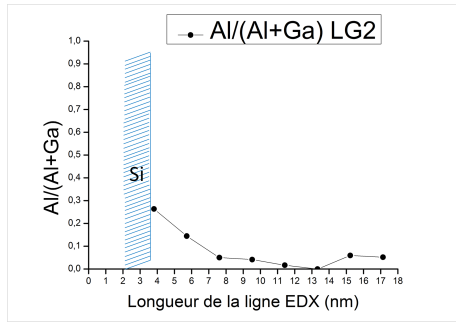
Pour aller plus loin, la composition des îlots a été étudiée par EDX (Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy). Nous avons réalisé des profils d'analyses EDX dans (LG1: figure2.9 (a)) et de part et d'autre (LG2 et LG3: figure2.9 (a)) des îlots AlSb. La figure2.9 montre le rapport $Al/(Al + Ga)$ le long de ces trois profils. On remarque bien que ce rapport est plus grand dans l'îlot. On remarque également qu'en dehors des îlots, l'Al est présent à l'interface mais disparaît très rapidement. Nous avons ainsi mis en évidence la présence d'une couche de mouillage d'AlSb en plus des îlots. Ceci peut s'expliquer par une interdiffusion depuis la couche de mouillage ou par une redistribution de l'Al depuis les îlots durant la phase d'encapsulation par le GaSb.



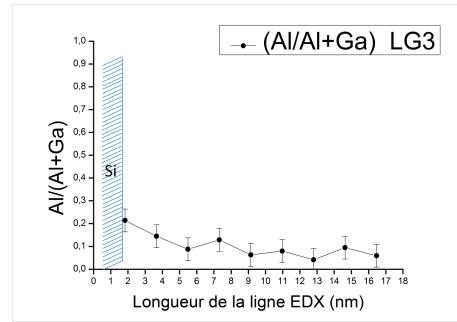
(a) Image STEM-HAADF montrant la position des 3 profils EDX: LG1 dans l'îlot et LG2, LG3 en dehors des îlots.



(b) le Rapport $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})$ déterminé pour LG1 dans un îlot AlSb.



(c) LG2 à gauche de l'îlot.



(d) LG3 à droite de l'îlot.

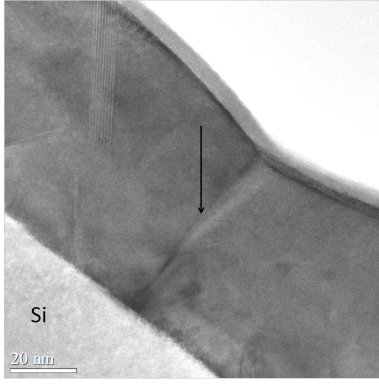
Figure 2.9: Profils de composition EDX réalisés dans et en dehors d'un îlot AlSb.

2.2.5 Influence de la vicinalité sur la génération des défauts cristallins (parois d'inversion et macles)

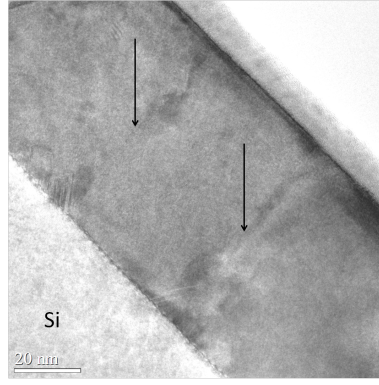
Comparaison de la densité de parois d'inversion en fonction de la vicinalité

Les parois d'inversion (ou d'antiphase) sont caractérisées par des liaisons cation-cation ou anion-anion (voir figure 1.3). Ce type de défauts apparaît lors de la croissance d'un matériau polaire sur un matériau non polaire. La polarité du matériau s'inverse de part et d'autre de la paroi d'antiphase. Ces parois d'antiphase agissent comme centres de recombinaison non radiatifs et sont néfastes aux applications opto-électroniques [79]. Il est possible de fortement limiter la présence de parois d'inversion en utilisant des surfaces vicinales présentant des doubles marches atomiques comme il a été montré dans la littérature [42].

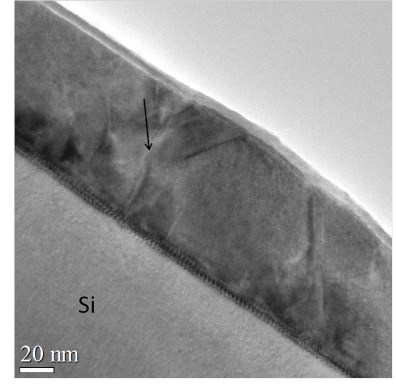
Nous avons observé des parois d'inversion dans les échantillons avec et sans désorientation du substrat (miscut) (voir Figure 2.10). Toutefois, l'utilisation de substrats désorientés permet la diminution de la densité des parois d'antiphase.



(a) image TEM pour V1568:
0°.



(b) image TEM pour V1545:
1°.



(c) image TEM pour V1546:
8°.

Figure 2.10: Identification des parois d'inversion pour différentes vicinalité du substrat (0°, 1° et 4°) (indiquées par des flèches). Les parois sont verticales et débouchent en surface.

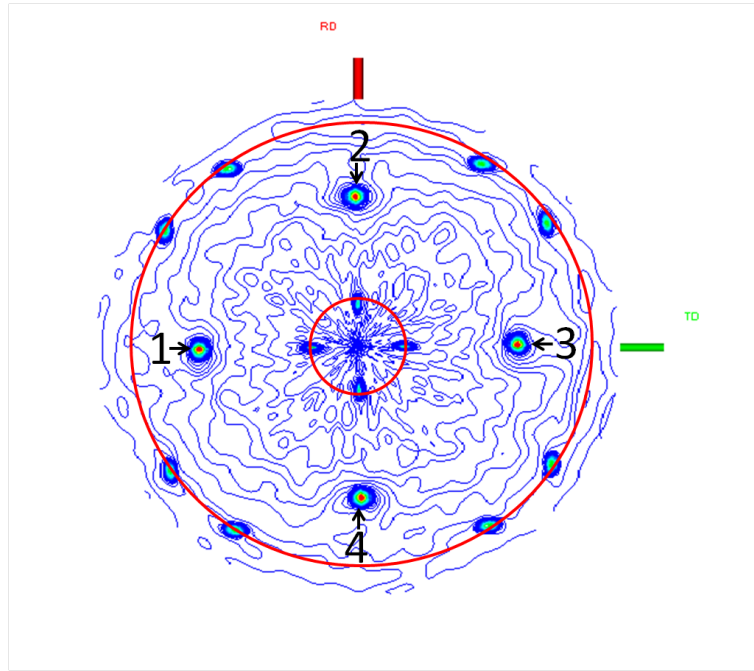
En effet, la densité de paroi d'inversion diminue de 10 ± 4 parois/ μm pour V1568 (substrat nominal) et V1545 (substrat de vicinalité 1°) à 7 ± 2 et 5 ± 1 parois/ μm pour V1551 (substrat de Vicinalité: 4°) et V1546 (substrat de Vicinalité: 8°) respectivement.

Donc, l'utilisation de surfaces vicinales réduit la densité de parois qui reste tout de même bien élevée pour d'éventuelles applications.

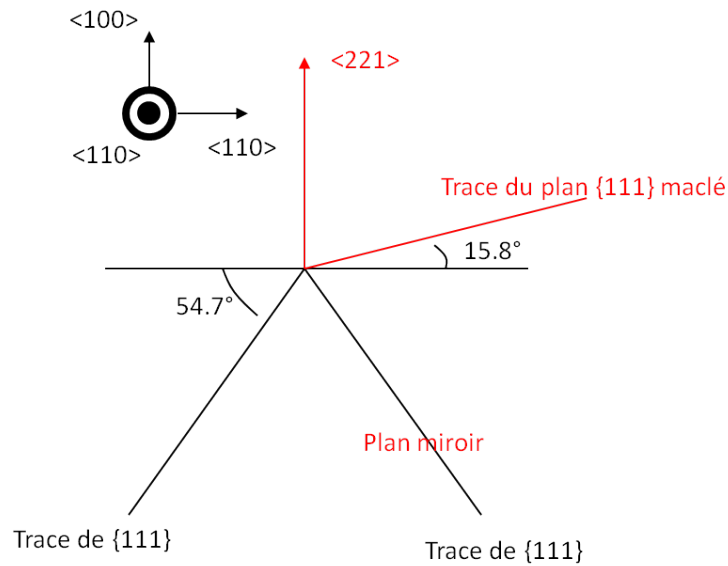
Malheureusement, nous n'avons pas pu vérifier la présence de double-marches, comme espérée et semble-t-il nécessaire pour éviter la formation des parois d'antiphase [42]. Cependant, les fortes rugosités d'interface observées apparaissent comme peu compatibles avec une organisation régulière et systématique des terrasses bordées par des double-marches.

Influence de la vicinalité et du début de croissance sur la génération des macles

Les macles sont associées à des défauts d'empilement selon les plans $\{111\}$. Les domaines cristallins de part et d'autre d'un plan de macle sont en symétrie miroir [80] [43]. Les figures de pôle permettent d'identifier facilement la présence de macles en révélant des taches supplémentaires. Deux méthodes d'acquisition sont possibles, et elles dépendent principalement des possibilités mécaniques des diffractomètres (degré de liberté): la figure de pôle classique et la figure de pôle dans le plan [81]. Dans notre cas, nous avons utilisé la figure de pôle dans le plan. Le faisceau incident et le détecteur sont réglés à un angle 2θ déterminé, avec une direction de mesure initiale dans l'espace réciproque orthogonale à la surface du substrat. La direction de mesure est alors orientée avec un angle α de la normale à l'échantillon, et la rotation de l'échantillon par incréments d'angle β permet d'obtenir tous les points d'un périmètre donné. La figure de pôle est intégralement déterminée par incrément d'angle α et rotation d'angle β . Le couple émetteur-détecteur est ensuite basculé d'un incrément d'angle α . Cette configuration, pour sa part, maintient l'échantillon à l'horizontal, ce qui ne nécessite aucune fixation. En outre, ce mode d'acquisition nécessite un grand nombre de degrés de liberté pour le couple émetteur-détecteur. Nous avons mesuré les figures de pôle dans le plan à l'aide de diffractomètre Smartlab équipé d'un goniomètre permettant la diffraction des plans parallèles, inclinés et perpendiculaires à la surface. Avec ce type de goniomètre les figures de pôle sont mesurées sans que l'échantillon ne bascule. Il n'y a donc aucune zone d'ombre liée à un moyen de fixation de l'échantillon. Nous avons réalisé des figures de pôle dans le plan en incidence rasante pour les plans (111) de GaSb (voir figure 2.11).



(a)



(b)

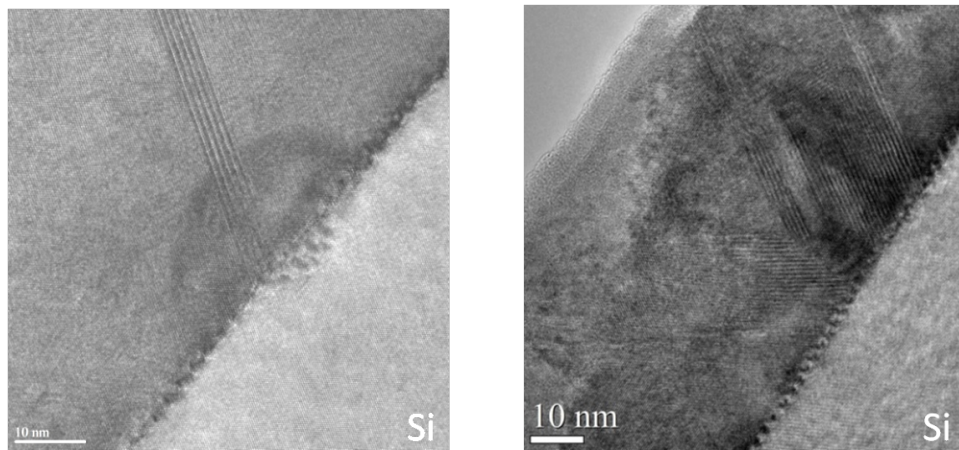
Figure 2.11: Figure de pôle dans le plan pour GaSb (111) en (a). Les tâches numérotées de 1 à 4 représentent la diffraction de tous les plans (111) du cristal. Les tâches supplémentaires interceptant les deux cercles rouges représentent la diffraction des plans (111) maclés. L'image en (b) est une représentation géométrique des plans maclés et non maclés par rapport à la direction $\langle 110 \rangle$.

Une structure cubique non maclée orientée (001) doit présenter seulement 4 pics de diffraction 111 associés aux plans {111} inclinés à 54.7° par rapport au plan (001) de croissance (notés de 1 à 4 dans la figure 2.11). Les tâches supplémentaires passant à travers les deux cercles rouges (Figure 2.11(a)) correspondent aux domaines maclés (twins). Les cercles rouges

dans la figure 2.11 (a) sont à des positions angulaires $\alpha = 11^\circ$ (pour le petit cercle) et $\alpha = 74^\circ$ (pour le grand cercle). Pour la première famille de macles ($\alpha = 11^\circ$), les traces de macles sont à 15.8° par rapport à la direction $\langle 110 \rangle$ alors qu'elles sont à $\sim 84.7^\circ$ pour la deuxième famille de plans maclés pour $\alpha = 74^\circ$ (voir figure 2.11(b)).

Il existe deux difficultés majeures pour pouvoir déterminer le pourcentage des volumes maclés dans les structures à partir de ces figures de pôle. La première vient du fait que les tâches principales, correspondant aux plans miroirs, contiennent aussi une contribution du volume maclé. La deuxième difficulté est due au fait que le volume éclairé est différent pour chaque tâche. En effet, l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface varie pour les tâches plus ou moins éloignées du centre de la figure de pôle. Les volumes éclairés étant différents, il faut les déterminer individuellement. On ne peut donc pas exploiter directement les rapports d'intensité des tâches collectées sur les figures de pôle.

Pour quantifier et comparer les densités de macles dans les différentes structures, nous avons utilisé plutôt les images TEM-STEM. Ces dernières montrent une distribution inhomogène des macles pour tous ces échantillons (voir Figure 2.12).



(a) V1551: 4° .

(b) V1546: 8° .

Figure 2.12: Observations en HRTEM de macles pour des substrats désorientés de 4° (a) et 8° (b). Sur l'image (a) on voit qu'un défaut de rugosité du substrat est à l'origine de la macle.

On remarque que les trous générés dans la surface de Si (Figure 2.12 (a)) contribuent généralement à l'apparition de macles. Les traitements chimiques utilisés pour la préparation des substrats sont probablement à l'origine de cette forte rugosité de l'interface Si/(Al)GaSb. Il est à noter tout de même que beaucoup de micro macles ne sont pas corrélées à la présence de cavités à la surface du Si telle qu'on peut le voir sur la figure 2.12 (b).

Par ailleurs, des études ont montré que la désorientation du substrat conduit à une réduction du volume maclé [21]. Nous avons tenté de vérifier cette hypothèse en estimant le volume maclé via des images TEM en coupe transverses. Les valeurs données correspondent à des moyennes sur plusieurs zones en calculant le rapport entre la largeur des macles et la largeur du cristal non maclé dans les deux directions parallèles et perpendiculaires aux terrasses. La figure 2.13 montre l'évolution du rapport volume maclé sur volume total pour toutes les structures. Le pourcentage des volumes maclés dans ces structures augmente de 7% pour V1566 à 18% pour V1546 (8° de miscut). Donc dans notre cas en passant de surfaces nominales à vicinales, on augmente le volume maclé dans ses matériaux.

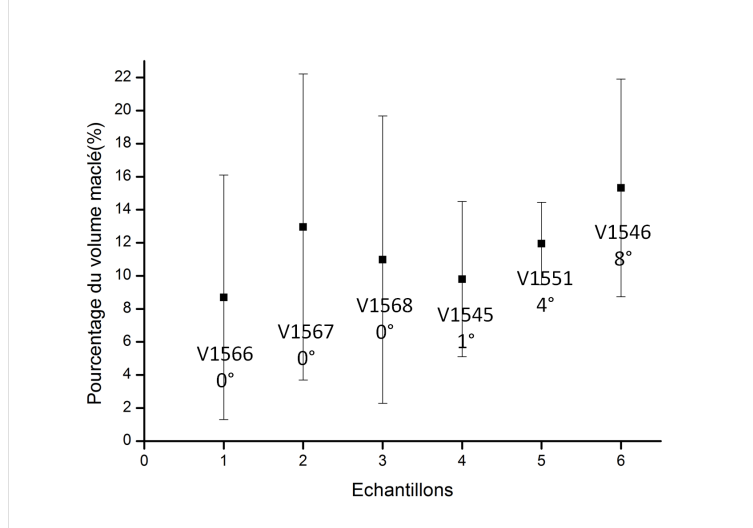


Figure 2.13: Evolution du pourcentage du volume maculé pour les différentes structures épitaxiées sur des substrats de différentes vicinalités. Le pourcentage du volume maculé augmente avec la désorientation du substrat.

En réalité, nous avons pu identifier deux facteurs responsables de la formation des macles. Tout d'abord, pour les structures avec substrat nominal, le pourcentage du volume maculé va dépendre de la nature des premières monocouches déposées sur le substrat. Dans notre cas, il passe de 8% pour V1566 à 10% pour V1568 et jusqu'à 13% pour V1567. Cette variation du volume maculé est due aux premières monocouches déposées avant l'épitaxie d'AlSb (Voir tableau 2.1). Pour V1566, nous avons déposé 2 monocouches d'aluminium avant l'épitaxie d'AlSb. Quant à l'échantillon V1567, la surface de Si a été exposée pendant 5 min à un flux d'antimoine avant la croissance d'AlSb. Pour V1568, il a y eu directement un dépôt d'AlSb. Bien que très proches, il semblait donc que les surfaces saturées en aluminium (échantillon V1566) permettent de réduire la densité de macles. En effet, l'aluminium favorise le mouillage et réduit l'énergie d'interface ce qui permet de réduire la densité de défauts. Un autre facteur responsable de la création de macles est la présence de trous à la surface du silicium liée à une mauvaise ou inhomogène désoxydation des substrats. La préparation de surface avec un traitement RCA n'a pas aidé à diminuer la densité de macles. L'une des solutions pour éviter ses défauts de surface serait d'épitaxier un tampon de Si (en homoépitaxie) avant de réaliser la croissance des structures à base de GaSb.

2.3 Tentative d'amélioration de la qualité des couches par homoépitaxie Si en début de croissance.

Comme levier d'amélioration de la qualité structurale du substrat, nous avons comparé deux structures différentes épitaxiées avec reprise de Si. L'idée est de voir l'impact de cette couche tampon de silicium sur la qualité cristalline des hétérostructures à base de GaSb.

Il faut noter que tous les substrats utilisés à partir de maintenant présentent une vicinalité de 6° suivant [110] pour réduire la densité de parois d'inversion générées à l'interface GaSb/Si. L'homoépitaxie de Si a été effectuée au laboratoire FOTON à Rennes dans une chambre UHV-CVD dédiée. Une couche d'As amorphe a été déposée sur la reprise de Si pour protéger la surface de l'oxydation lors du transfert vers l'IES à Montpellier. Cette couche d'As amorphe a été désorbée dans le bâti de croissance III-V à une température de 680 °C pendant un temps de recuit de 20 à 30 minutes.

La quasi-totalité des échantillons qui seront présentés dans le reste de la partie GaSb/Si comportent des zones actives. L'objectif d'introduire des zones active est d'étudier les propriétés optiques par photoluminescence des différentes structures (mesures effectuées par nos collaborateurs à l'IES à Montpellier).

2.3.1 Descriptif et caractérisation par diffraction x

Les deux échantillons étudiés dans cette partie (appelés V1917 et V1962) possèdent deux structures différentes (voir Figure 2.14). La composition, l'épaisseur et la température de croissance sont totalement différents pour les deux hétérostructures. Pour la structure V1917, les premières couches tampon AlSb (5nm) et GaSb (200nm) ont été déposées à 500 ° C. La zone active a été réalisée à 440 ° C. Quant à l'échantillon V1962, toute la structure a été épitaxiée à 440 ° C. L'épaisseur de la couche tampon GaSb est différente pour les deux structures (200nm pour V1917 et 1 μ m pour V1962).

Nous nous intéresserons dans cette partie à la comparaison de l'état d'interface GaSb/Si dans les deux structures pour mettre en évidence l'impact de la reprise de silicium sur l'amélioration de la qualité cristalline des structures épitaxiées.

Le mode de croissance de la couche tampon AlSb sera aussi étudié puisque la température de croissance de cette couche est différente dans ces deux structures.

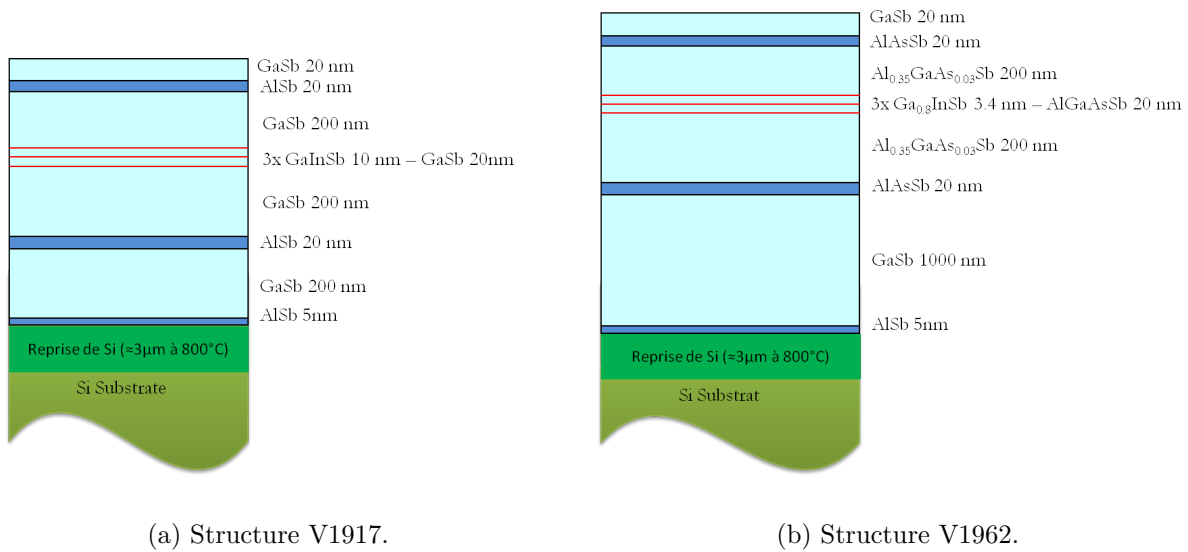


Figure 2.14: Schéma des deux structures utilisées pour l'étude de la reprise de croissance avec Si.

Nous avons caractérisé les deux échantillons par diffraction X. La figure 2.15 montre les courbes ω scans 004 des deux structures. La couche tampon de GaSb est plus épaisse pour V1962 ce qui explique le signal plus intense. L'échantillon V1917 (courbe en rouge) présente une meilleure qualité cristalline avec un pic de GaSb plus fin. Pour ce dernier, on note l'observation d'un pic aux alentours de 30 ° lié à la zone active.

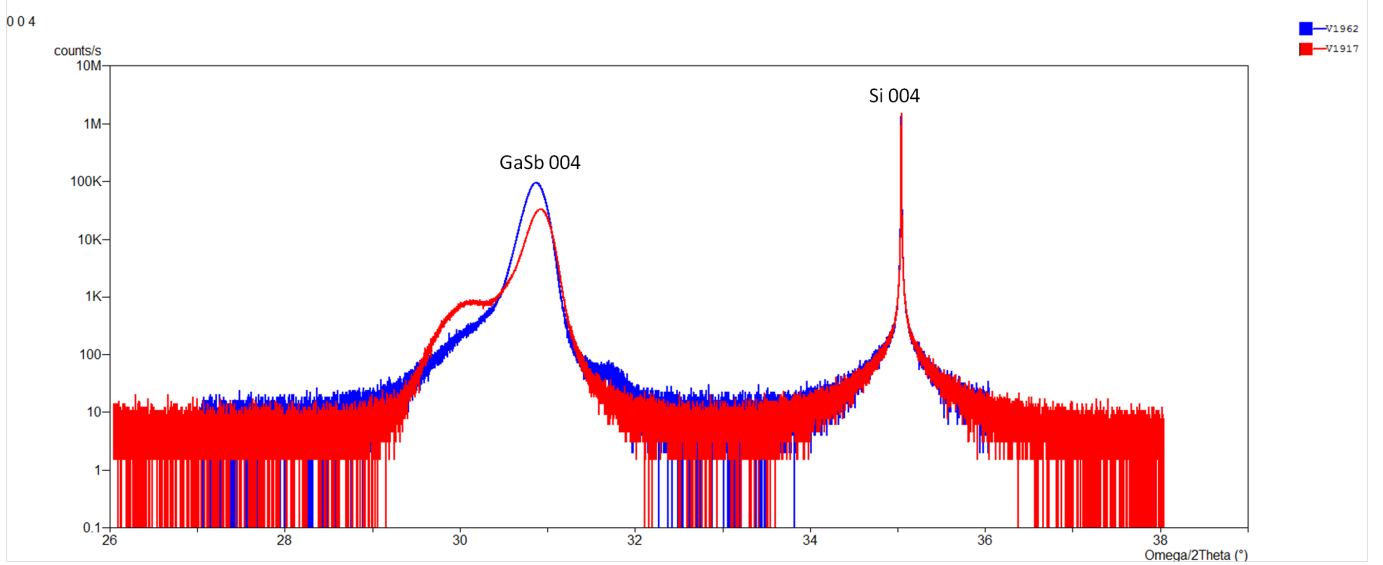
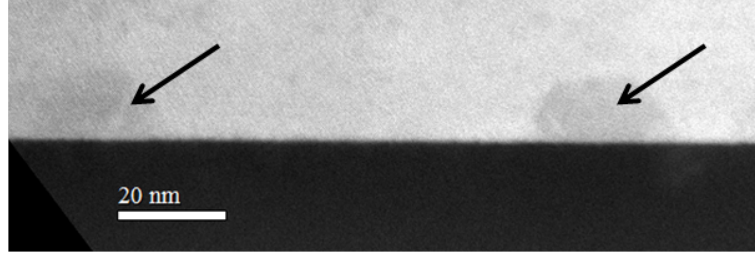


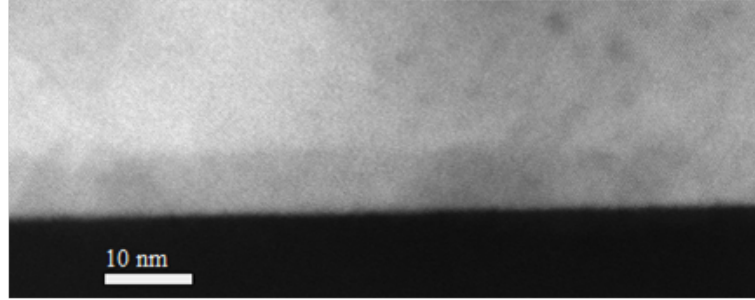
Figure 2.15: ω scans 004 des deux structures: en rouge V1917 et en bleu V1962.

2.3.2 Influence de la température de croissance sur le mode de croissance de la couche tampon AlSb

Outre une différence d'épaisseur de la couche tampon GaSb placée sous la couche active des deux échantillons, une des différences majeures est la température de croissance du tampon AlSb épitaxiée sur Si. Pour V1917, cette température est de 500 °C alors qu'elle est de 440 °C pour V1962. La figure 2.16 montre que le mode de croissance du tampon AlSb dépend fortement de la température de croissance. A 440 °C, le buffer AlSb présente une couche quasi-2D, alors qu'à une température de croissance de 500 °C la couche tampon AlSb adopte un mode de croissance 3D.



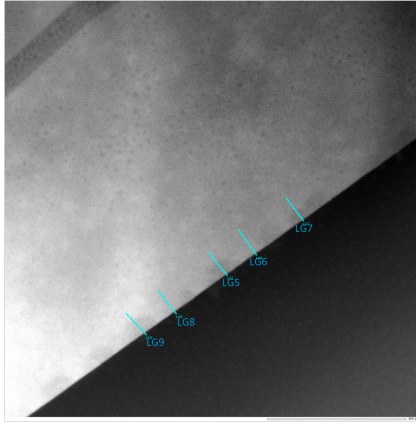
(a)



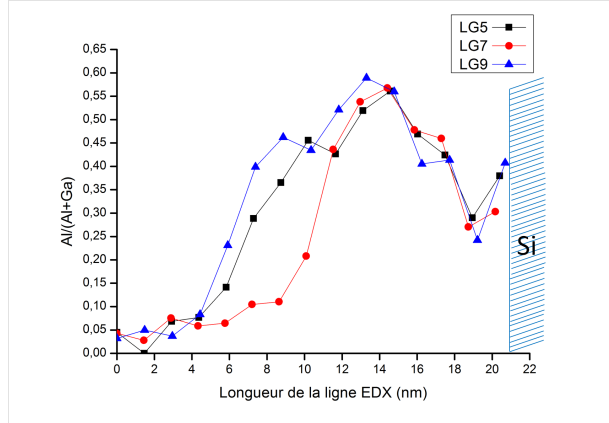
(b)

Figure 2.16: Images STEM-HAADF de la couche tampon 5nm AlSb pour: (a) V1917 (îlots 3D pour une température de croissance 500°C) et (b) V1962 (couche d'AlSb quasi 2D avec une température de croissance 440°C).

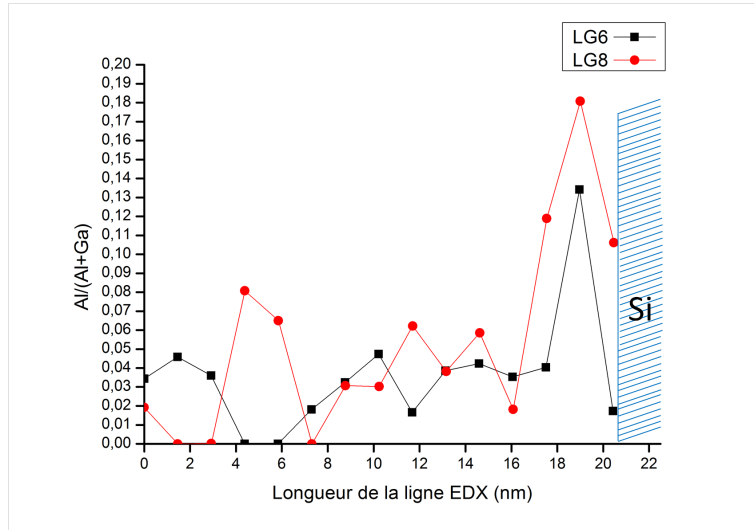
Pour confirmer cette observation, nous avons effectué des analyses EDX sur les deux structures. La figure 2.17 montre des profils d'analyses EDX réalisés sur l'échantillon V1917 présentant des îlots AlSb. A partir des profils d'analyse EDX, on détermine le rapport $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})$. A travers les îlots, ce rapport est d'environ 0.5 sur une épaisseur de $10 \pm 4\text{nm}$ au dessus du Si. Pour les lignes passant en dehors des îlots (LG6 et LG8), on observe la présence d'une très fine couche d'AlSb à l'interface Si/AlSb/GaSb. Un pic d'aluminium a été détecté à l'interface avec le Si sur un épaisseur de $2.2 \pm 0.5\text{nm}$ (voir figure 2.17(c)). Ce mode de croissance a été aussi observé pour les structures minces sans reprise de Si (même température de croissance pour la couche AlSb). Il y a donc une couche de mouillage très enrichie en Al.



(a) Image STEM-HAADF des lignes EDX.



(b) Lignes de profils EDX à travers les îlots.



(c) Lignes de profils EDX entre les îlots.

Figure 2.17: Analyse EDX de l'interface Si/AlSb/GaSb pour V1917.

La figure 2.18 montre les analyses EDX obtenues sur l'échantillon V1962. Comme pour V1917, nous avons reporté le rapport $Al/(Al+Ga)$. Ce rapport passe par un maximum de 0,55 sur une épaisseur de $10 \pm 5nm$ et correspond donc aux profils mesurés à travers les îlots. La couche tampon AlSb épitaxiée sur le substrat est quasi 2D et très homogène.

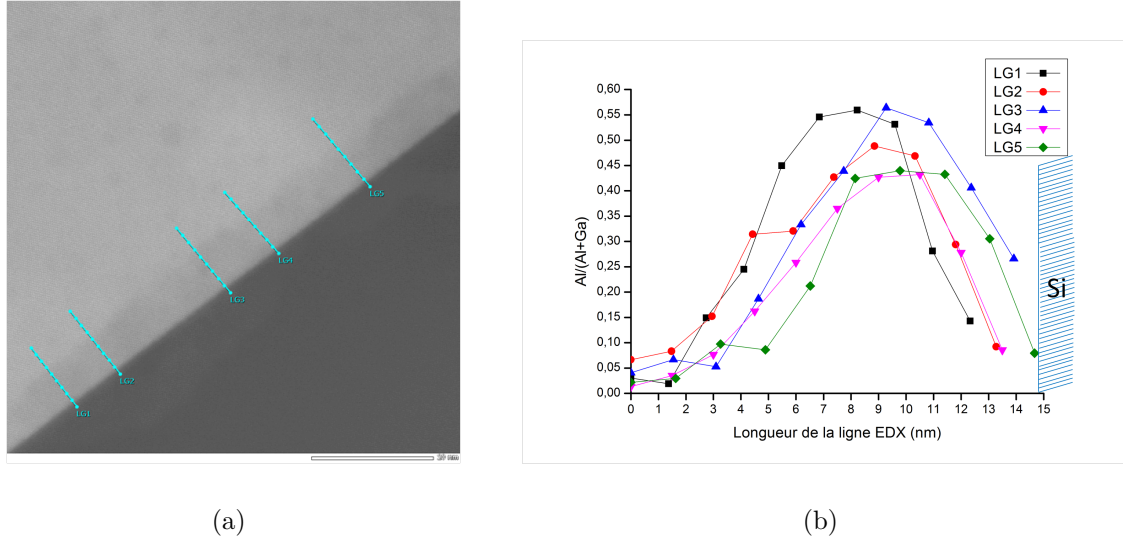


Figure 2.18: Analyse EDX de la couche tampon AlSb pour V1962: (a) Images STEM-HAADF de la structure analysée et (b) Profils d'analyse EDX.

A partir de ces analyses EDX, nous avons confirmé que le mode de croissance de la couche tampon AlSb dépend de la température: quasi 2D à 440 °C et 3D à 500 °C. Dans le même contexte, Vajargah et al. utilise une couche tampon de 5nm AlSb avec une température de croissance de 600 °C [27] (croissance par MBE). Dans leur cas, le mode de croissance de la couche AlSb est également 3D avec des îlots de grande tailles (hauteur $\sim 30nm$). Il semblerait donc que les températures de croissance élevées favorisent des croissances 3D. L'inconvénient de ce mode de croissance est qu'il contribue à la rugosité des hétérostructures à base de GaSb sur Si et perturbe ainsi la photoluminescence de la zone active.

La rugosité de nos hétérostructures est donc clairement un point bloquant pour étudier les propriétés optiques de nos échantillons. Les parois d'inversion engendrent également une rugosité dans ces structures. Dans le paragraphe suivant, nous comparerons le comportement des parois d'inversion dans les deux hétérostructures.

2.3.3 Influence de la reprise de Si sur la génération de défauts (parois d'inversion et macles)

L'état de surface des substrats est un facteur majeur à la réduction de la densité de défauts émergents. Nous comparerons dans cette partie la densité de parois et de macles dans les deux échantillons pour mettre en valeur l'impact de la couche tampon de silicium.

Comparaison de la densité de parois d'inversion dans les deux structures

Il faut rappeler que les deux structures présentent le même traitement de substrat (chimique par RCA et une reprise de Si) avec une vicinalité de 6 ° suivant [110].

Pour les deux structures, on a observé différentes tailles de domaines d'inversion. Pour V1917, plusieurs domaines s'annihilent au niveau du premier marqueur AlSb à 220 nm de l'interface (voir figure 2.19). Cet effet peut s'expliquer par un arrêt de croissance ou lié directement au changement de l'élément III. La forte rugosité liée aux parois d'inversion et observée au niveau de la couche AlSb (à 200nm de l'interface) diminue progressivement avec l'épaisseur. La densité des parois d'inversion diminue de 6 parois/ μm au niveau de la couche AlSb à 2 parois/ μm à la surface de l'échantillon.

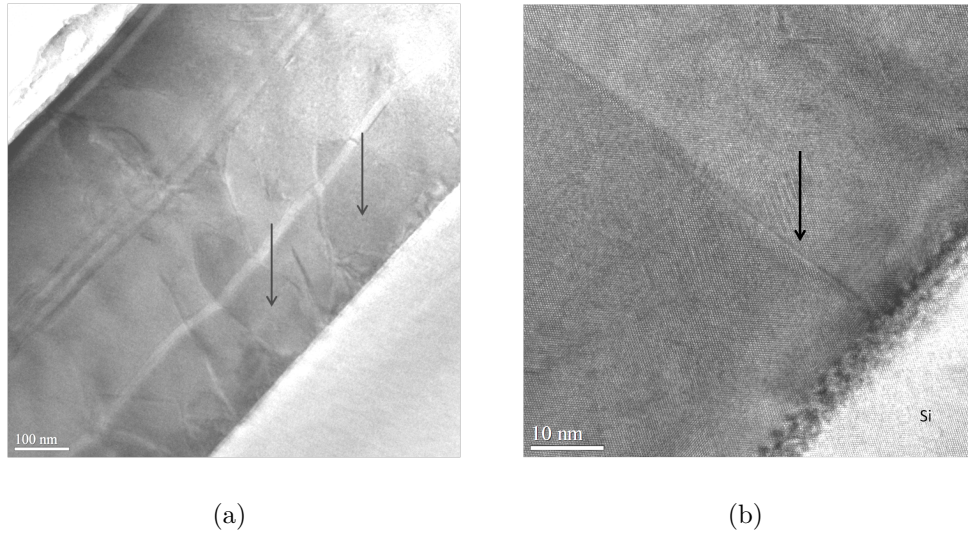


Figure 2.19: Images TEM illustrant des domaines et des parois d'inversion pour V1917 (a) deux domaines d'inversion qui s'annihilent au niveau de la couche AlSb (à 200nm de l'interface) indiqué par les flèche (b) Paroi d'inversion traversant la structure.

Pour V1962, la densité de parois d'inversion est de 6 parois/ μm à la surface. Il y a 3 fois plus de parois par rapport à l'échantillon V1917. Cette différence peut être liée à une différence dans l'état de surface du substrat dans les deux cas même si nous avons traité les deux substrats de la même manière. Les macles sont les défauts les plus liés à la qualité de la surface des substrats de Si. Il a fallu alors comparer la densité des macles dans les deux structures.

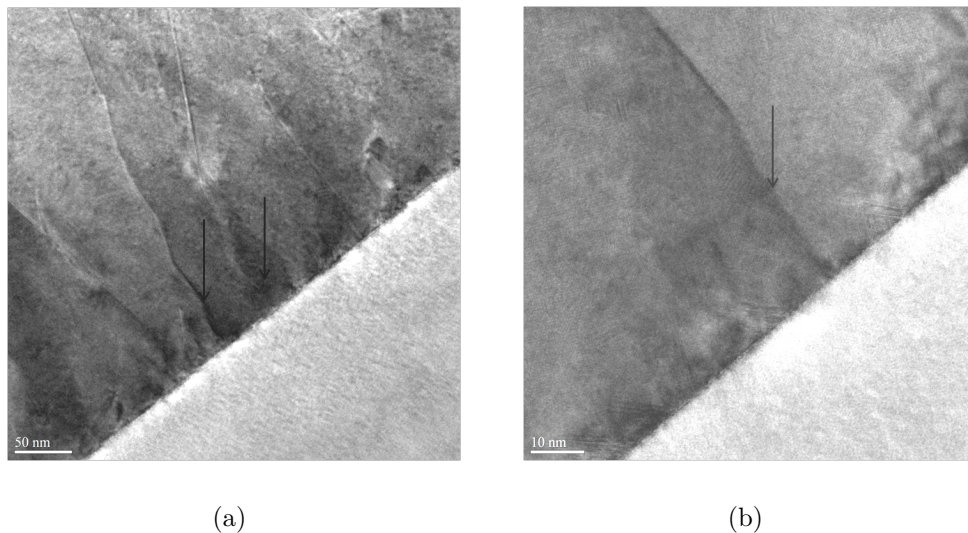


Figure 2.20: Images HRTEM illustrant des parois et des domaines d'inversion dans V1962 (indiqués par des flèches).

Comparaison de la densité de macles dans les deux structures

Dans l'échantillon V1917, la largeur moyenne des micromacles est de $2.5 \pm 1.5nm$ avec une densité de micromacles de l'ordre de $11\mu macles/\mu m$. Dans ce cas précis, le substrat de Si ne présente pas de rugosité remarquable (voir figure 2.21).

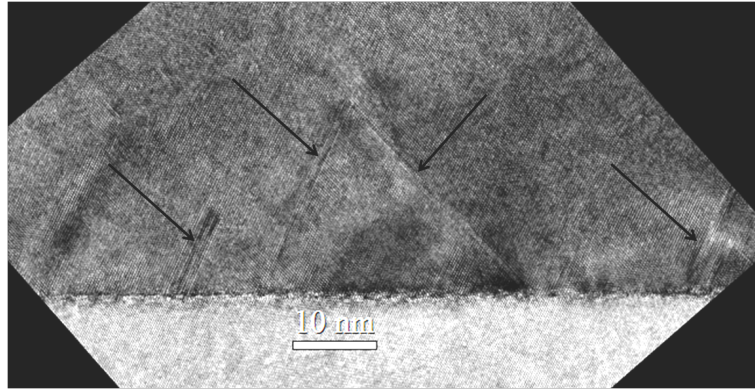


Figure 2.21: Image TEM de l'interface GaSb/Si avec la présence de micro-macles (indiquées par les flèches) pour V1917.

En revanche, l'échantillon V1962, dont la largeur moyenne des macles est de $7 \pm 3nm$, présente une densité de macles 5 fois plus importante de l'ordre de $54 \text{ macles}/\mu m$ (voir figure 2.22).

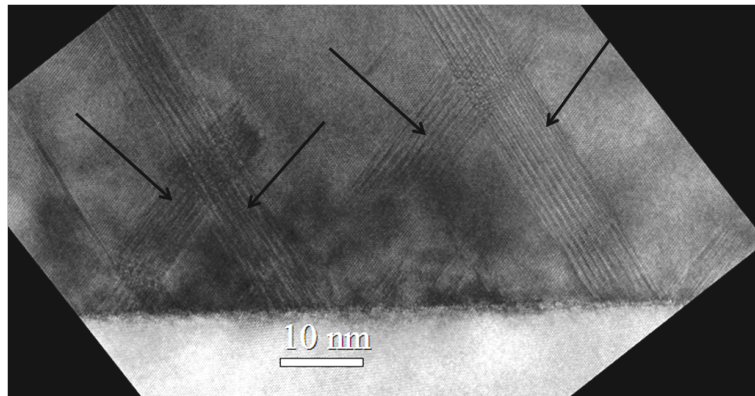


Figure 2.22: Image TEM à l'interface GaSb/Si avec la présence des macles pour V1962.

Cette forte densité est liée à la présence de trous dans le substrat (Figure 2.23). Ce problème peut être expliqué par une mauvaise évaporation de la couche d'As amorphe. Cette couche amorphe n'a pas pu être complètement retirée lors de son évaporation et elle peut participer à la création de trous dans le substrat de Si. En effet, le résidu de cette couche d'Arsenic amorphe peut créer des inhomogénéités dans la surface du substrat de silicium qui favorise ainsi la génération des macles.

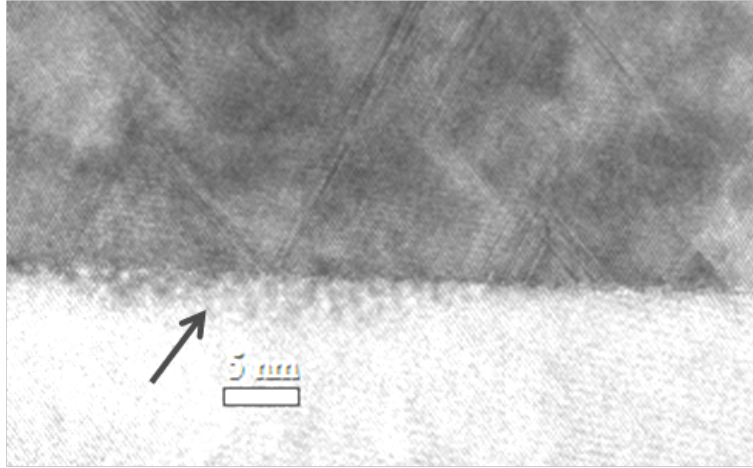


Figure 2.23: Images HRTEM présentant la présence d'une forte rugosité de la surface du substrat de Si associé à la formation de micro-macles pour V1962.

Il est évident que le traitement de surface permettant entre autre la désorption de l'arsenic ne permet pas d'obtenir une surface de qualité suffisante. La présence de forte rugosité de surface du silicium, associée souvent à des micro-macles en est la preuve. La solution de reprise de Si n'est pas efficace dans notre situation. En effet, il faut que les substrats, après homoépitaxie de Si, passent directement sous vide vers la chambre de croissance III-V. Pour supprimer les fortes densité de défauts à l'interface GaSb sur Si, il a fallu développer un processus de nettoyage efficace et reproductible des substrat de silicium à l'IES.

2.4 Validation d'un protocole de nettoyage des substrats de Si

2.4.1 Principe

Dans cette partie, nous étudierons l'impact de la préparation thermo-chimique de la surface du Si sur la densité des défauts décrits précédemment. Pour cela, nous avons défini une structure comportant une zone active que nous avons élaborée sur des substrats préparés avec différents protocoles. La luminescence de cette structure active nous permet de suivre ainsi la qualité cristalline. La figure 2.24 décrit la structure élaborée. Il est à noter que nous avons travaillé avec des surfaces vicinales de 6° et que sur la base des observations précédemment décrites, nous avons choisi une température de croissance de 450°C pour tous les échantillons.

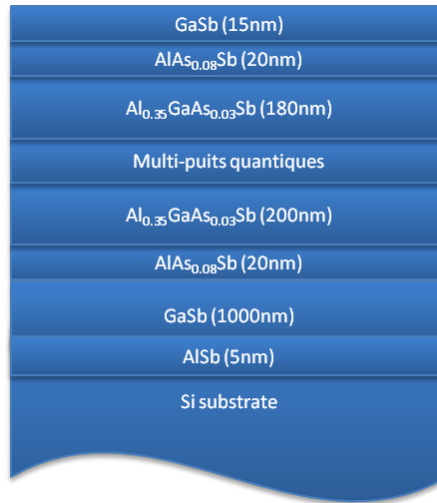


Figure 2.24: Schéma illustrant la composition des 4 structures étudiées avec différentes préparations de surface du substrat.

Le tableau 2.4 résume les différentes préparations des substrats réalisées sur les 4 échantillons étudiés.

Echantillons	Préparation des substrats
V2143	HF1% sans recuit
V2144	protocole chimique optimisé sans recuit
V2145	protocole chimique optimisé avec 30 min recuit à 800 ° C
V2170	protocole chimique optimisé avec un recuit flash à 800 ° C

Table 2.4: Caractéristiques des préparations des substrats des différents échantillons étudiés.

Les différents traitements thermiques ont été effectués dans le bâti d'épitaxie. L'objectif de ce travail est donc de valider un nouveau processus de nettoyage des substrats de Si développé à l'IES. Ce processus de nettoyage est composé de deux parties: tout d'abord un protocole chimique optimisé suivi d'un traitement thermique [82]. Pour le traitement chimique optimisé, le tableau 2.5 résume les différents étapes.

Etape	Temps	Description
HF 1%	90s	enlever la couche native d'oxide pour avoir une surface hydrophobe
O2 Plasma (50 W Ar 10 sccm O ₂ 10 sccm)	10 min	enlever les contaminants organique et inorganique et formation d'une couche d'oxide
HF 1%	90s	enlever l'oxide formé pour avoir une surface hydrophobe
O2 Plasma (50 W Ar 10 sccm O ₂ 10 sccm)	10 min	enlever les contaminant organique et inorganique et formation d'une couche d'oxide
HF 1%	90s	enlever l'oxide formé pour avoir une surface hydrophobe

Table 2.5: Protocole chimique de nettoyage optimisé.

Il est important de noter que la couche tampon d'AlSb est équivalente pour les différents échantillons. La température de croissance de cette couche est de 450 °C avec un mode de croissance quasi-2D. Pour rappel, ce mode de croissance avait déjà été observé pour l'échantillon V1917 pour une température de croissance de 440 °C. Enfin, cet effet a été confirmé pour les différents échantillons analysés indépendamment du protocole de préparation de surface employée.

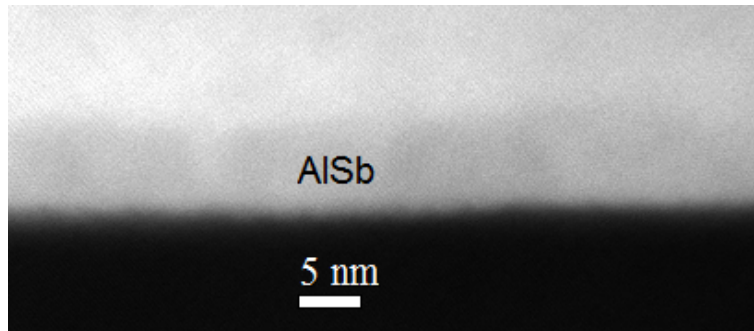


Figure 2.25: Images STEM-HAADF de l'interface GaSb/Si pour V2145 montrant une croissance quasi-2D.

2.4.2 Comparaison de la qualité structurale par diffraction X

La figure 2.26 présente l'analyse par diffraction X (un $\omega - 2\theta$ scan GaSb (004)) obtenue pour l'échantillon V2145. Ainsi, le pic situé à $\sim 30^\circ$ représente la diffraction (004) GaSb, alors qu'à $\sim 32.4^\circ$ est associé le pic de diffraction de (004) Si. Une façon simple de valider notre protocole de nettoyage consiste à comparer la largeur à mi-hauteur du pic GaSb des différents échantillons qui est fortement liée à la présence de défauts. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.6. La largeur à mi-hauteur diminue de 0.17° pour V2143 jusqu'à 0.12° pour V2170. Donc ce protocole chimique optimisé couplé à un recuit flash (V2170) montre une efficacité à

la réduction des défauts dans la couche épitaxiée.

La simple analyse de la valeur de la largeur à mi-hauteur ne permet toutefois pas de déterminer la nature des défauts présents (dislocations, parois d'inversion ou macles).

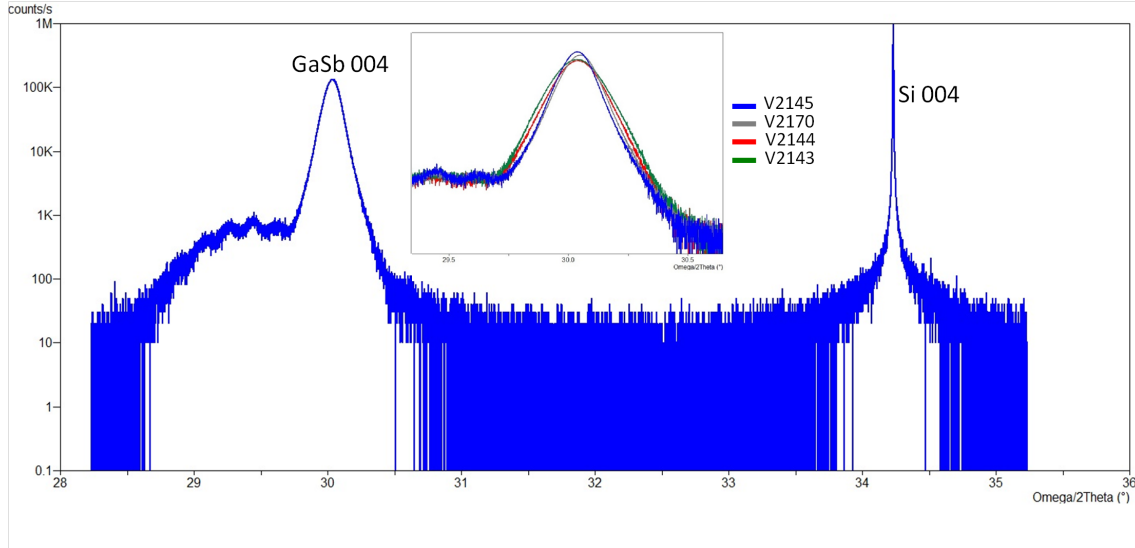


Figure 2.26: $\omega - 2\theta$ scan GaSb (004) pour V2145. Image insérée représente la superposition des pics (004) GaSb pour les 4 structures.

Pour aller plus loin, il nous est paru utile d'analyser la présence des macles à l'aide des figures de pôles dans le plan [83] [84]. L'objectif est là encore d'étudier l'impact du process de nettoyage sur la réduction des macles. La figure 2.27 montre deux figures de pôle obtenues sur les échantillons V2143 et V2170.

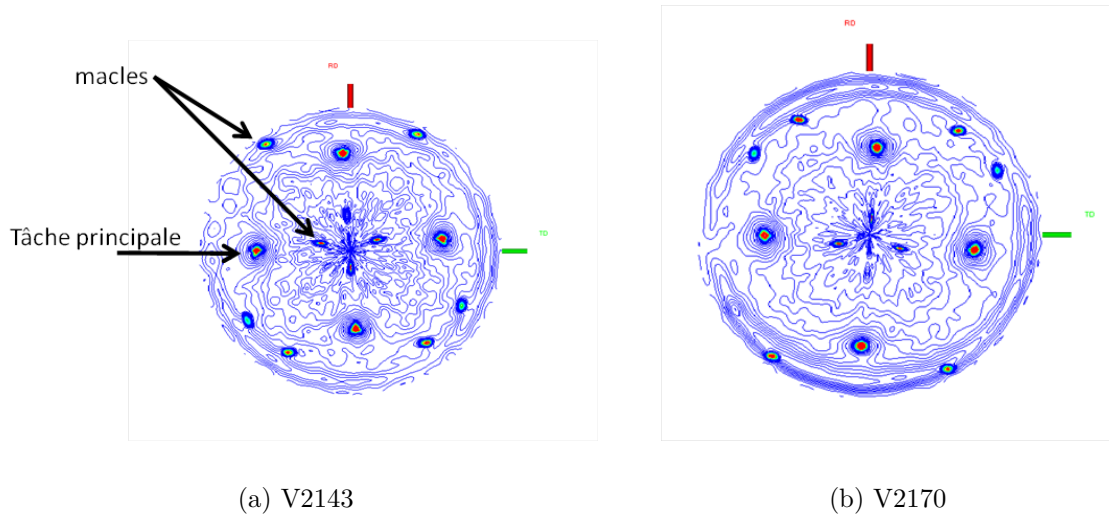


Figure 2.27: Figures de pôle dans le plan pour (a) V2143 et (b) V2170.

Les 4 tâches principales représentent la diffraction de tous les plans (111) GaSb. Les tâches supplémentaires sont quant à elles associées aux plans (111) macles et sont donc une signature directe de la présence de macles. Deux position angulaires α regroupent les tâches macles et valent $\alpha = 11 \pm 6^\circ$ et $\alpha = 74 \pm 6^\circ$. Cet écart de 6° (par rapport à une position nominale) est lié à la vicinalité des substrats. Comme discuté précédemment, la vicinalité des substrats introduit

une désorientation relative dans les couches. Cet effet introduit une distorsion dans la figure de pôle et déplace la position des tâches maclées expliquant l'absence de 2 tâches supplémentaires pour $\alpha = 74^\circ$ dans toutes les figures de pôle.

Tout comme nous l'avions vu dans la section 2.2.5, il n'est pas possible d'analyser directement et de façon absolue les intensités des tâches maclées des différentes structures. Seule une évolution relative est pertinente. La comparaison relative des volumes maclés a donc été effectuée en calculant le ratio des intensités intégrées. Le principe est de calculer le rapport entre l'intensité intégrée des tâches correspondant au cristal maclé et l'intensité intégrée de toutes les tâches pour chaque structure. Ensuite, ce ratio a été normalisé par rapport à la valeur de V2143 (préparation de surface non optimisée). Les résultats sont résumés dans le tableau 2.6.

Echantillons	$\omega-2\theta$ scan GaSb (004): largeur à mi-hauteur ($^\circ$)	Figures de pôles dans le plan: ratio des intensités intégré Normalisé à V2143
V2143	0.0793	1
V2144	0.0722	0.91
V2145	0.0280	0.35
V2170	0.0213	0.27

Table 2.6: Largeur à mi-hauteur et intensité intégrée pour les 4 structures.

Nous observons ainsi une nette diminution du volume maclé et donc très probablement de la densité de micro-macles. Enfin, les observations en TEM confirment aussi la faible densité des micro-macles. La densité de micro-macles est de $8 \mu\text{macles}/\mu\text{m}$ pour V2143 et de $3 \mu\text{macles}/\mu\text{m}$ pour V2145.

A travers ce protocole optimisé et un recuit flash (structure V2170), nous avons réussi à réduire 75% du volume maclé par rapport à l'échantillon V2143. Ce procédé de nettoyage a montré une grande efficacité sur la réduction des macles. Cet effet peut s'expliquer par la suppression de contaminants présents en surface liés à la préparation de surface. Ces contaminants seraient donc volatiles à la température du recuit avant croissance. Ces résultats sont en accord avec les interprétations de Pirouz et al. [60] qui ont attribué la génération des macles à la présence des impuretés à la surface du substrat.

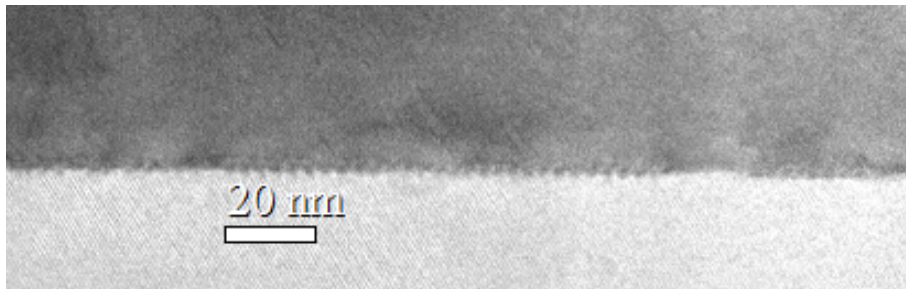


Figure 2.28: Image STEM-BF de l'interface GaSb/AlSb/Si montrant une très faible densité de macles

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, à travers les différentes structures étudiées, nous avons mis en évidence l'importance de l'état de surface du substrat de silicium sur la génération des défauts. L'apparition de macles est fortement liée à la préparation de surface des substrats de silicium et à la nature des premières monocouches épitaxiées. L'utilisation d'une couche tampon de Si ne permet pas dans notre cas d'améliorer la qualité cristalline de la surface du substrat de silicium à cause de la difficulté de désorber la couche d'arsenic amorphe. L'optimisation de la préparation chimique de surface du Si et d'un recuit haute température avant la reprise d'épitaxie III-V a montré une grande efficacité sur la réduction des volumes maclés.

Pour les parois d'inversion, l'utilisation des substrats vicinaux a contribué à la réduction de la densité de ces parois. Il faut noter que les dislocations traversantes sont les défauts majeurs dans ces structures vu le fort désaccord entre le GaSb et le Si.

Dans le chapitre suivant, nous solliciterons les tentatives de réduction de la densité de dislocations. Nous avons aussi développé un modèle de recombinaison géométrique qui reproduit l'évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur.

Chapter 3

Evolution de la densité de dislocations traversantes dans les hétérostructures à base de GaSb sur Si et formulation d'un modèle simple de recombinaison géométrique des dislocations

Sommaire

3.1	Introduction	59
3.2	Évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur	60
3.2.1	Effet de la préparation de surface sur la densité de dislocations résiduelles	60
3.2.2	Apports de l'insertion des super-réseaux contraints sur la densité des dislocations	64
3.3	Modèle géométrique de recombinaison de dislocations	76
3.3.1	Principe et objectif	76
3.3.2	Modèle de recombinaison aléatoire	77
3.3.3	Modèle de recombinaison dynamique	82
3.4	Conclusions	88

3.1 Introduction

L'un des objectifs du projet ANR OPTOSI est de fabriquer des composants opto-électroniques à base de GaSb sur Si. Pour avoir ce type de composants, il faut réduire la densité de dislocations traversantes de $10^{10}cm^{-2}$ jusqu'à 10^6cm^{-2} avec des couches d'épaisseur la plus faible possible. On a visé des épaisseurs de couche tampon entre 250nm et $1\mu m$.

Afin de mieux optimiser de telles conditions, nous nous intéresserons dans ce chapitre à l'évolution de la densité de dislocations traversantes en fonction de l'épaisseur. En première partie, nous discuterons l'impact du processus optimal de préparation de la surface du substrat (tel que présenté dans la section 2.4 du chapitre 2) sur la densité de dislocations. Nous détaillerons la structure des multi-réseaux employés pour réduire la densité de dislocations "traversantes"

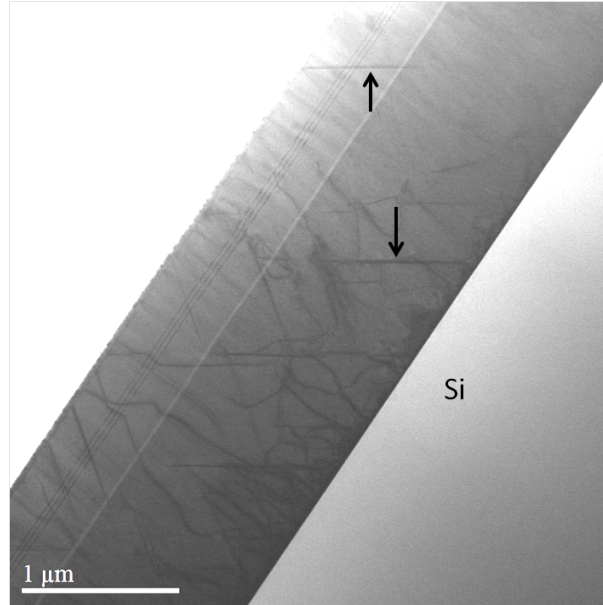
(que nous appellerons également "résiduelles") dans la couche épitaxiée. En deuxième partie, nous présenterons notre modèle géométrique de recombinaison de dislocations en fonction de l'épaisseur qui est essentiellement basé sur les distances d'interactions entre dislocations traversantes.

3.2 Évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur

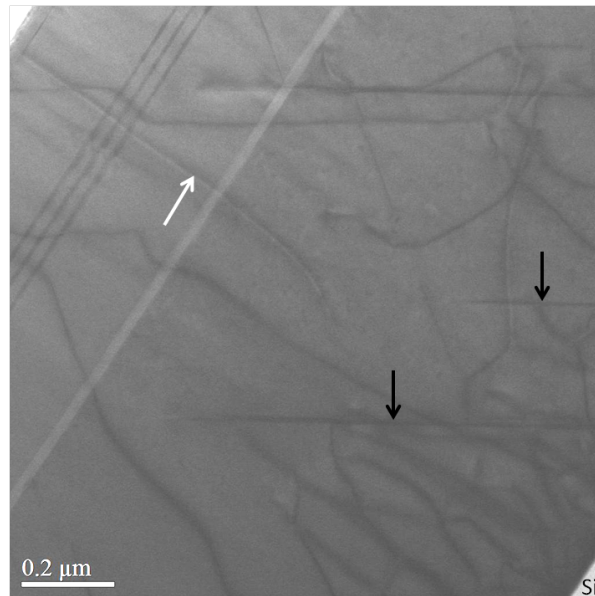
3.2.1 Effet de la préparation de surface sur la densité de dislocations résiduelles

Dans cette partie, on s'intéresse tout d'abord à l'évolution de la densité de dislocations traversantes dans les structures V2143, V2144 et V2145 présentées dans le chapitre précédent. Ces échantillons ont tous la même structure nominale. Ils sont constitués d'une première couche d'accroche de 5nm d'AlSb suivie par une couche tampon GaSb de $1\mu m$ puis d'une couche active. La différence entre ces trois échantillons réside dans la préparation du substrat (traitement chimique et thermique). Nous avons utilisé du HF1% pour la préparation chimique de V2143. Cette structure n'a pas subi un recuit avant la croissance. Les structures V2144 et V2145 ont été préparées en utilisant notre protocole chimique optimisé (voir tableau 2.6 du chapitre 2). Le traitement thermique avant la croissance est différent pour les deux structures. La structure V2144 n'a pas subi de recuit avant la croissance alors que la structure V2145 a subi un traitement thermique pendant 5 minutes à $800^\circ C$ dans la chambre d'épitaxie avant le début de croissance. Ces trois échantillons ont été réalisés lors de la campagne d'optimisation de la préparation de surface du substrat de silicium (001) (avec une vicinalité de 6°) menée à l'IES de Montpellier. Ces résultats ont donné lieu à une publication [82].

Les dislocations traversantes sont les défauts les plus présents dans les trois structures. Nous avons utilisé différentes techniques d'observation en TEM et en STEM pour identifier ces défauts néfastes au fonctionnement de composants. Les figures 3.1, 3.2 et 3.3 montrent des images TEM en deux ondes et faisceaux faibles ainsi des images STEM en champ clair (BF) pour les trois structures V2144, V2143 et V2145 respectivement. Ces figures montrent la forte densité de dislocations qui traversent toute la structure. La figure 3.1 montre la présence de nombreuses dislocations résiduelles s'étendant jusqu'en surface de la couche. Les figures 3.3(a) et 3.3(b) montrent la très forte densité de dislocations traversant la couche active (estimée à $2.10^9/cm^2$). Pour cette étude, nous devons faire la distinction entre les différents types de défauts présents. Dans toutes nos structures, on observe également la présence de micromacles (indiquées par des flèches noires) mais également de quelques parois d'inversion (indiquées par la flèche blanche). Ce dernier défaut cristallin peut être difficile à distinguer d'une dislocation, son contraste étant assez proche de celui d'une dislocation en STEM-BF.



(a)

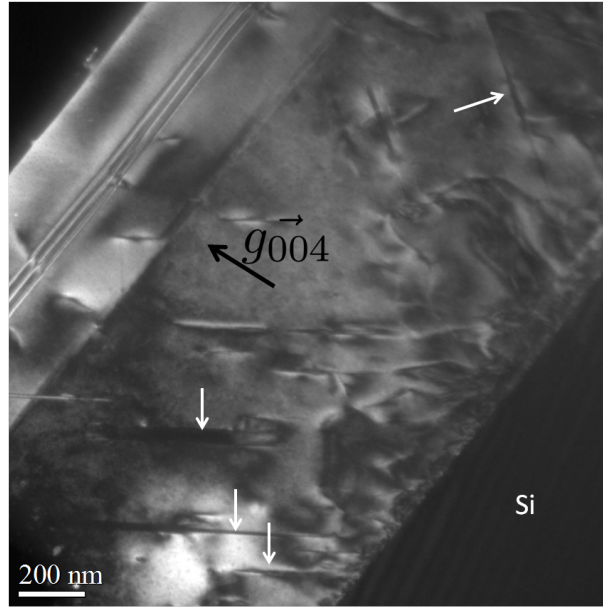


(b)

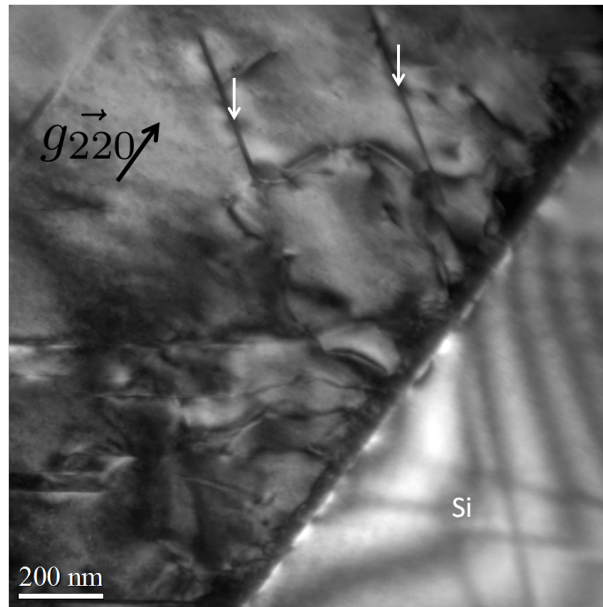
Figure 3.1: Images STEM-HAADF montrant les dislocations traversantes pour V2145. Outre les dislocations, on observe également la présence de micro-macles (indiquées par des flèches noires) et de parois d'inversion (indiquées par la flèche blanche).

La figure 3.2 montre des images TEM en deux ondes en champ sombre 004 (a) et 220(b) pour l'échantillon V2143. Le contraste sur les images en champ sombre 220 est essentiellement dominé par le champ de déformation associé aux dislocations. Le contraste des dislocations est plus fin sur les images en champ sombre 004. A proximité de l'interface il est impossible de distinguer individuellement les dislocations. On est alors bien plus sensible aux fautes d'empilement, aux micro-macles et aux parois d'inversion qui se développent dans toute l'épaisseur de la couche épitaxiée. Par ailleurs, on ne voit pas des extinctions de dislocations

pour les vecteurs \vec{g}_{004} et \vec{g}_{220} . Puisque les dislocations sont toujours visibles avec \vec{g}_{004} et \vec{g}_{220} , alors le vecteur de Burgers des dislocations traversantes est $\vec{b} = \frac{1}{2}a < 101 >$ avec (001) l'axe de croissance.



(a)



(b)

Figure 3.2: Images TEM en deux ondes champ sombre (a) 004DF et (b) 220DF montrant les dislocations traversantes pour l'échantillon V2143. les flèches blanches indiquent la présence de macles sur les deux images.

Les observations en condition de faisceau faible ($\vec{g}, 3\vec{g}$) permettent de considérablement affiner le contraste des dislocations traversantes, comme le montre l'image de la figure 3.3. Il est alors possible d'individualiser les dislocations jusqu'à l'hétéro-interface, et cela malgré

une très forte densité.

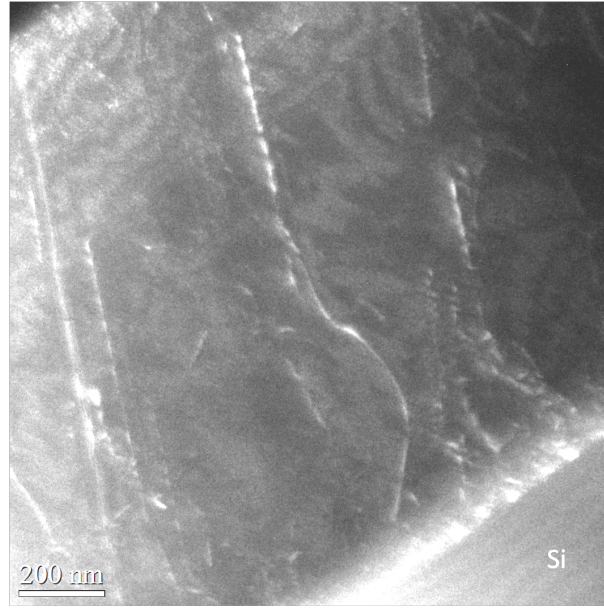


Figure 3.3: Image en faisceaux faibles ($\vec{g}, 3\vec{g}$) sur la tâche 220 montrant une forte densité de dislocations traversantes pour V2144.

A l'aide de ces techniques d'identification des dislocations, nous avons pu compter précisément le nombre de dislocations dans nos structures. La figure 3.4 montre l'évolution de la densité de dislocations résiduelles mesurée en fonction de l'épaisseur pour ces trois structures. Le principe est de compter le nombre de dislocations par unité de longueur sur les images STEM-BF. Cette valeur est divisée ensuite par l'épaisseur moyenne de la lame mince (ici estimée à 100nm) pour avoir une densité surfacique. La mesure a été réalisée à plusieurs niveaux dans les structures de l'interface jusqu'à la surface (en pratique, la première mesure a été faite à 50nm au-dessus de l'hétéro-interface Si/GaSb).

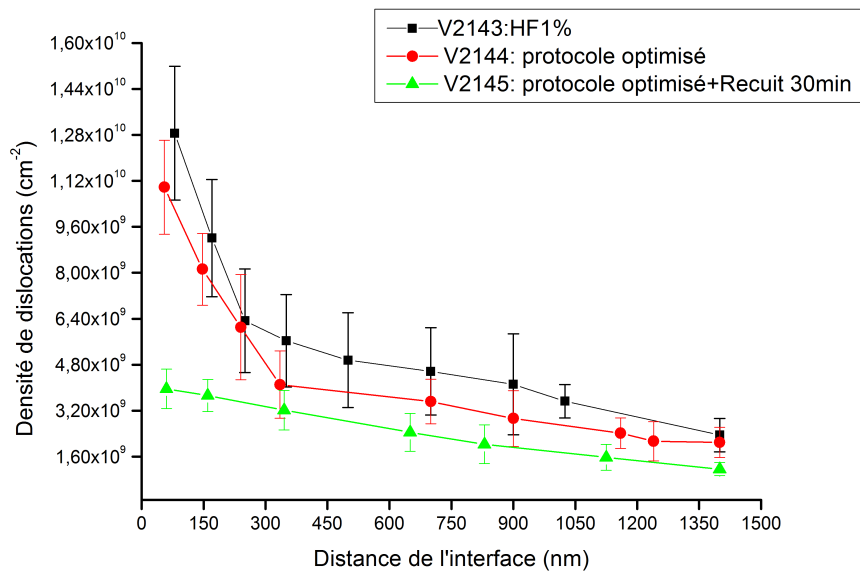


Figure 3.4: Evolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur pour les 3 structures.

On remarque que pour V2145 (protocole optimisé + recuit 30min), la densité de dislocations est deux fois plus faible que les autres structures à proximité de l'interface. La densité de dislocations résiduelles est de seulement 4.10^9 dislocations/ cm^2 après 60nm de croissance. Ainsi, une meilleure qualité de surface du substrat contribue donc à la réduction de la densité de dislocations.

On observe que la courbe de décroissance de la densité de dislocations est monotone sur toute l'épaisseur de la structure V2145. La densité de dislocations résiduelles est encore environ 1.10^9 dislocations/ cm^2 en surface de la couche, après une épitaxie d'exactement 1350nm d'épaisseur (1 μm de GaSb plus la totalité de la couche active).

Les échantillons V2143 et V2144 montrent des évolutions de la densité de dislocations résiduelles assez similaires. Après 100nm de croissance on mesure une densité supérieure à 1.10^{10} dislocations/ cm^2 . Cette densité va rapidement décroître avec l'épaisseur. La densité est d'environ 5.10^9 dislocations/ cm^2 après 300nm de dépôt de GaSb. Passé ce point, la diminution de la densité de dislocation est plus lente et monotone: on perd environ 50% de dislocations pour environ 1 μm d'épaisseur. On atteint encore une densité de 3.10^9 dislocation/ cm^2 en surface de ces deux structures. Si l'on extrapole la densité de dislocations résiduelles sur la base de cette pente, la densité serait encore 10^7 dislocation/ cm^2 après 10 μm de croissance. Une telle densité serait encore préjudiciable pour la réalisation d'un composant optoélectronique performant.

Deux méthodes peuvent réduire la densité de dislocations. La première solution utilisée est de croître des structures très épaisses. Pour arriver à la valeur de densité souhaitée, il faut croître des structures de l'ordre de plusieurs dizaines de micron [33]. Cette méthode n'est pas envisageable dans notre cas parce qu'il faut épitaxier des zones actives le plus proche possible du substrat pour utiliser le substrat silicium comme guide d'onde.

La deuxième solution serait d'introduire des super-réseaux ([85], [86], [87], [88]). Dans ce cas on peut éviter la croissance de structures très épaisses. Les super-réseaux peuvent appliquer une contrainte locale sur les dislocations pour les courber et augmenter ainsi la probabilité d'interaction entre dislocations afin de les annihiler. Nous avons testé cette dernière solution en réalisant des multi-réseaux AlSb/GaSb positionnés à différents endroits dans la structure (plus ou moins éloignés de l'hétéro-interface GaSb/Si)

3.2.2 Apports de l'insertion des super-réseaux contraints sur la densité des dislocations

Pour le reste de la partie GaSb/Si, tous les substrats de Si ont été préparés par notre traitement chimique optimisé suivi d'un recuit flash (on monte la température de la chambre de croissance à 800 °C puis on baisse immédiatement cette température jusqu'à atteindre la température de croissance). Nous avons épitaxié une structure comportant un super-réseau AlSb (5nm)/GaSb(5nm) d'épaisseur 150nm appelée V2196. Cette structure ne contient pas de zone active. L'objectif est de montrer le rôle d'un multi-réseau sur la diminution de la densité de dislocations résiduelles. La structure V2196 est la suivante:

$5nmAlSb + 150nmGaSb + \text{un super-reseau } [AlSb(5nm)/GaSb(5nm)] \times 15 + 1\mu mGaSb$.

La figure 3.5 montre une image STEM-BF en coupe de l'ensemble de la structure. On observe très clairement une nette diminution de la densité des dislocations traversantes après le super-réseau.

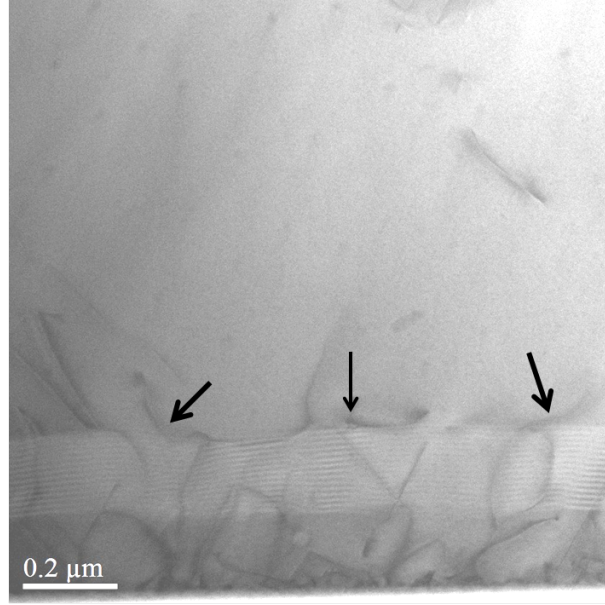


Figure 3.5: Images STEM champ clair de la structure V2196 incluant un super-réseau AlSb(5nm)/GaSb(5nm) constitué de 15 périodes montrant la recombinaison de certaines dislocations en partie haute du super-réseau (indiquées par des flèches).

Nous avons observé des dislocations qui se courbent dans le super-réseau. Cette courbure, due à la contrainte appliquée, a permis d'augmenter la recombinaison des dislocations comme il est montré dans la figure 3.5. En plus de la réduction de la densité de dislocations, les super-réseaux contribuent à l'annihilation des domaines et parois d'inversion. La figure 3.6 montre une image TEM en deux ondes 004DF d'une paroi qui se ferme dans le super-réseau. Il semble qu'en plus de favoriser l'élimination de certaines dislocations résiduelles le super-réseau AlSb/GaSb favorise la suppression des parois d'inversion. Dans ces structures, vu la forte densité des dislocations et des parois d'inversion, il peut être difficile de les différencier, leurs contrastes sont finalement assez proches en microscopie conventionnelle et en STEM-BF. Dans ces modes d'imagerie, les parois d'inversion semblent très souvent associées à de fortes rugosités de croissance au niveau des couches constituant le super-réseau. Cela est particulièrement visible à proximité de la fermeture d'un défaut d'inversion (la pointe du "V"). La seule technique d'imagerie pour différencier le contraste d'une paroi par rapport à une dislocation est la microscopie en deux ondes 004 ou 002. Le contraste des parois et domaines s'inversent en utilisant l'imagerie en deux ondes 004 et $00\bar{4}$ puisque ces tâches sont polaires. Ce changement de polarité permettra alors d'identifier les parois et les domaines d'inversion.

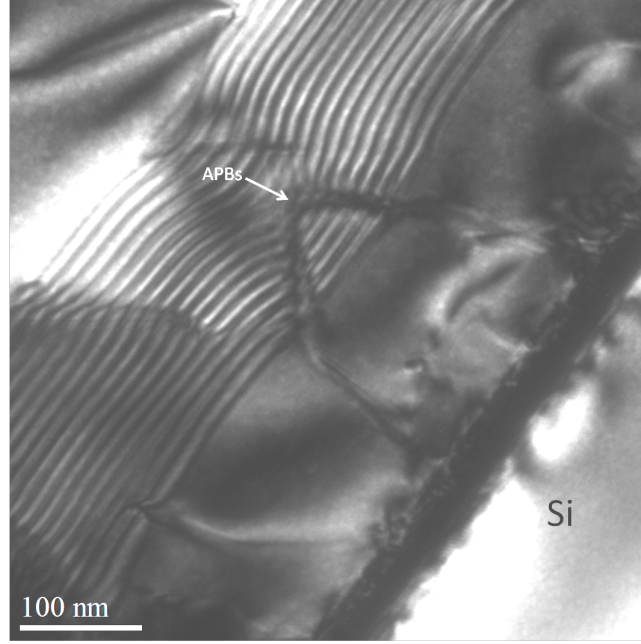


Figure 3.6: Image TEM 004DF illustrant la fermeture d'un défaut d'inversion au niveau du super-réseau. La parois d'inversion est en forme de "V" (indiqué par la flèche).

Pour quantifier l'impact du super-réseau sur la recombinaison des dislocations, nous avons tracé l'évolution de la densité de dislocations dans deux structures avec et sans super-réseau. La figure 3.7 compare l'évolution de la densité mesurée dans les échantillons V2196 et V2145. La même préparation chimique optimisée a été utilisée pour les deux structures. Il est à noter tout de même que le traitement thermique est différent pour les deux structures. En effet, pour la structure avec super-réseau (V2196), le substrat a subi un recuit flash in-situ à 800 ° C alors que le substrat de la structure sans super-réseau (V2145) a subi un recuit in-situ à 800 ° C pendant 5 minutes.

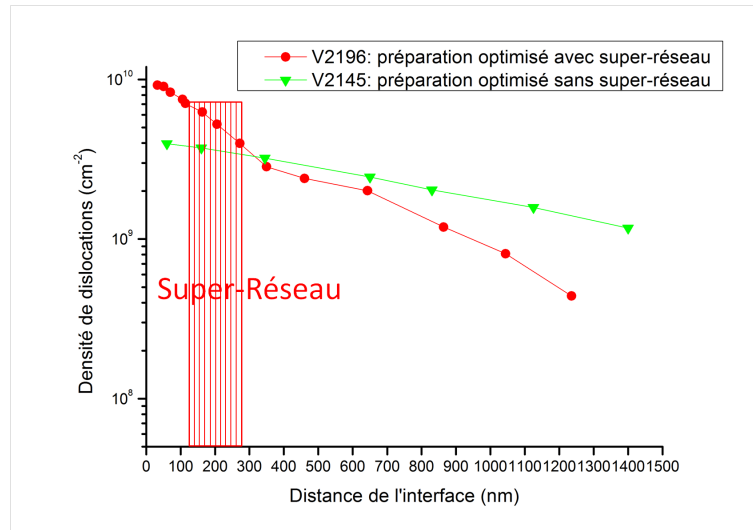


Figure 3.7: Evolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur pour l'échantillon incluant un super-réseau AlSb/GaSb de 15 périodes après 150nm de croissance de GaSb (V2196) et pour un échantillon sans super-réseau (V2145) en échelle log.

On remarque que le super-réseau a fortement contribué à la réduction de la densité de

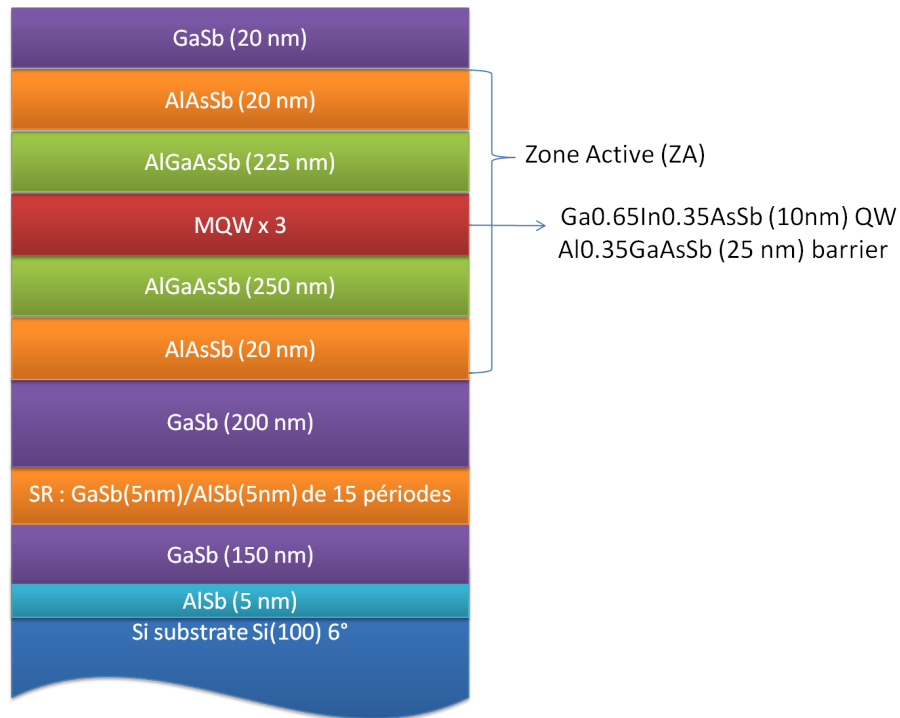
dislocations. A la surface des échantillons, il y a 3 fois moins de dislocations pour V2196 même si près de l'interface la densité était deux fois plus élevée par rapport à V2145. Donc, l'introduction des super-réseaux accélère la recombinaison des dislocations.

La différence entre les deux structures à l'interface peut être expliquée par le temps de recuit avant épitaxie différent (30 min pour V2145 et un recuit ultra-rapide pour V2196).

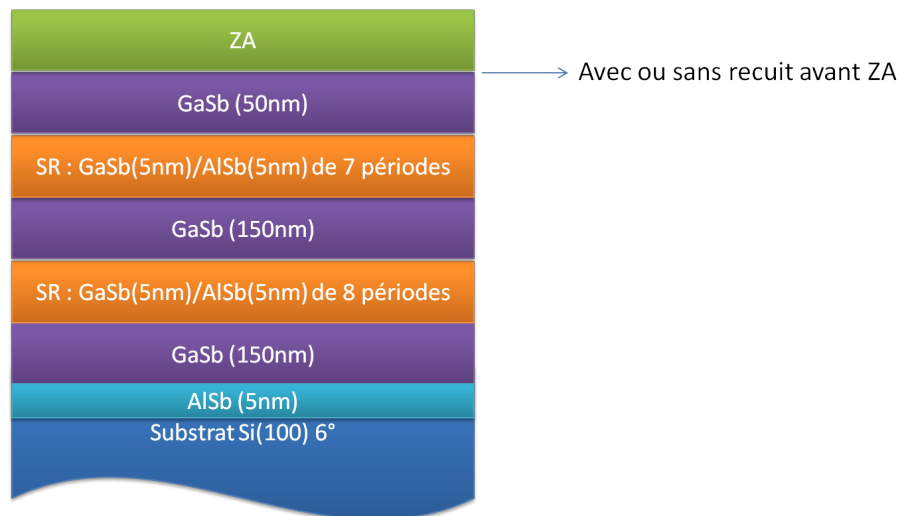
Optimisation de l'emplacement des multi-réseaux et l'effet du recuit sur la recombinaison des dislocations

Les super-réseaux utilisés dans notre cas sont composés de GaSb/AlSb. Cette structure peut accumuler la contrainte vu le désaccord entre GaSb et AlSb (0.65%). Le désaccord moyen au niveau du super-réseau est de 0.325%. L'épaisseur critique calculée en utilisant la formule de Matthews [89] est de 210nm. Cette valeur est supérieure à l'épaisseur utilisée dans notre cas (150nm). En effet, on a aussi montré qu'on ne dépasse pas l'épaisseur critique puisque la densité de dislocation continue à décroître après la croissance du super-réseau.

Dans cette partie, trois structures incluant des super-réseaux ont été épitaxiées sur des substrats de Si de vicinalité de 6° . L'objectif est d'optimiser la position du super-réseau dans la structure et étudier l'effet de recuit sur la recombinaison des dislocations. Les trois échantillons se composent de deux parties: un super-réseaux (SR) et une zone active (ZA) (voir figure 3.8). Pour les super-réseaux, une structure comporte un super-réseau AlSb(5nm)/GaSb(5nm) de 15 périodes (V2311). Dans les deux autres structures, nous avons divisé le super-réseau de 15 périodes en deux parties espacés de 150nm (voir figure 3.8). L'idée est de conserver la même contrainte totale accumulée afin d'observer l'influence de l'épaisseur totale du super-réseau (nombre de couches) et la position du super-réseau dans la structure sur la recombinaison des dislocations. Une des deux structures a subi un recuit avant la croissance de la zone active. Le recuit se compose de trois cycles de 550°C . Pour chaque cycle de recuit, on réalise une rampe en température entre la température d'épitaxie (450°C) et 550°C , température à laquelle on effectue un palier de 5 minutes. On effectue ensuite la croissance de la zone active à 500°C . Les super-réseaux GaSb/AlSb sont également épitaxiés à 500°C .



(a) composition de la structure V2311 avec un seul super-réseau



(b) composition des échantillons V2314 (avec recuit) et V2312 (sans recuit)

Figure 3.8: Schéma complet des trois structures étudiées. La zone active (ZA) est la même pour les trois échantillons. Le super-réseau est composé de multi-couche GaSb(5nm)/AlSb(5nm)

Les figures 3.9, 3.10 et 3.11 montrent des images STEM-BF des 3 structures étudiées.

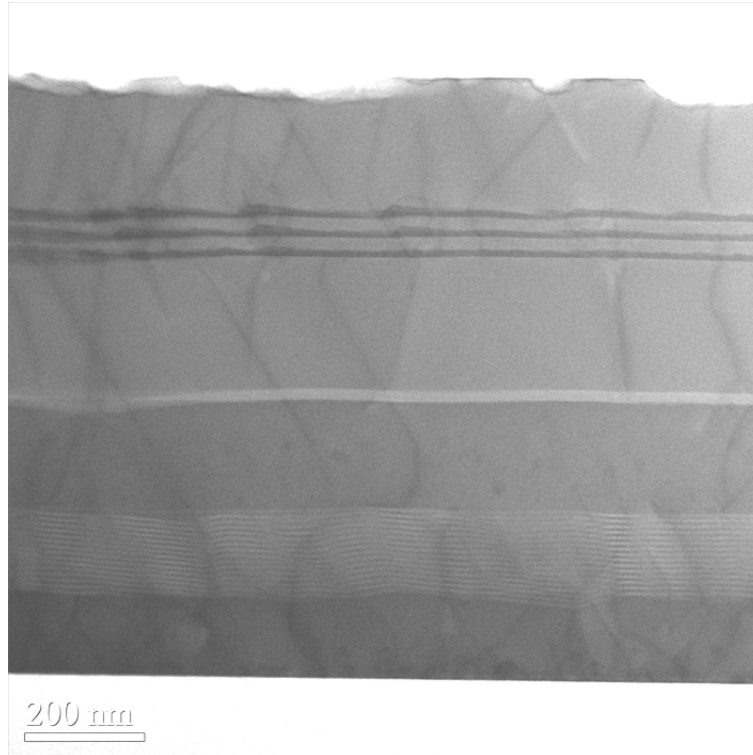


Figure 3.9: Images STEM-BF de la structure V2311 avec un seul super-réseau.

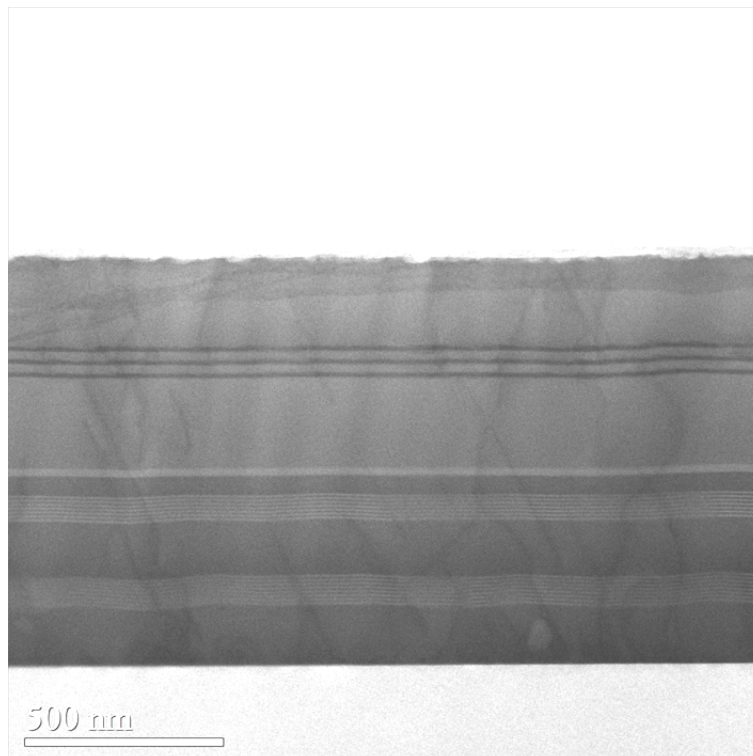


Figure 3.10: Images STEM-BF de la structure V2312 avec deux super-réseaux sans recuit.

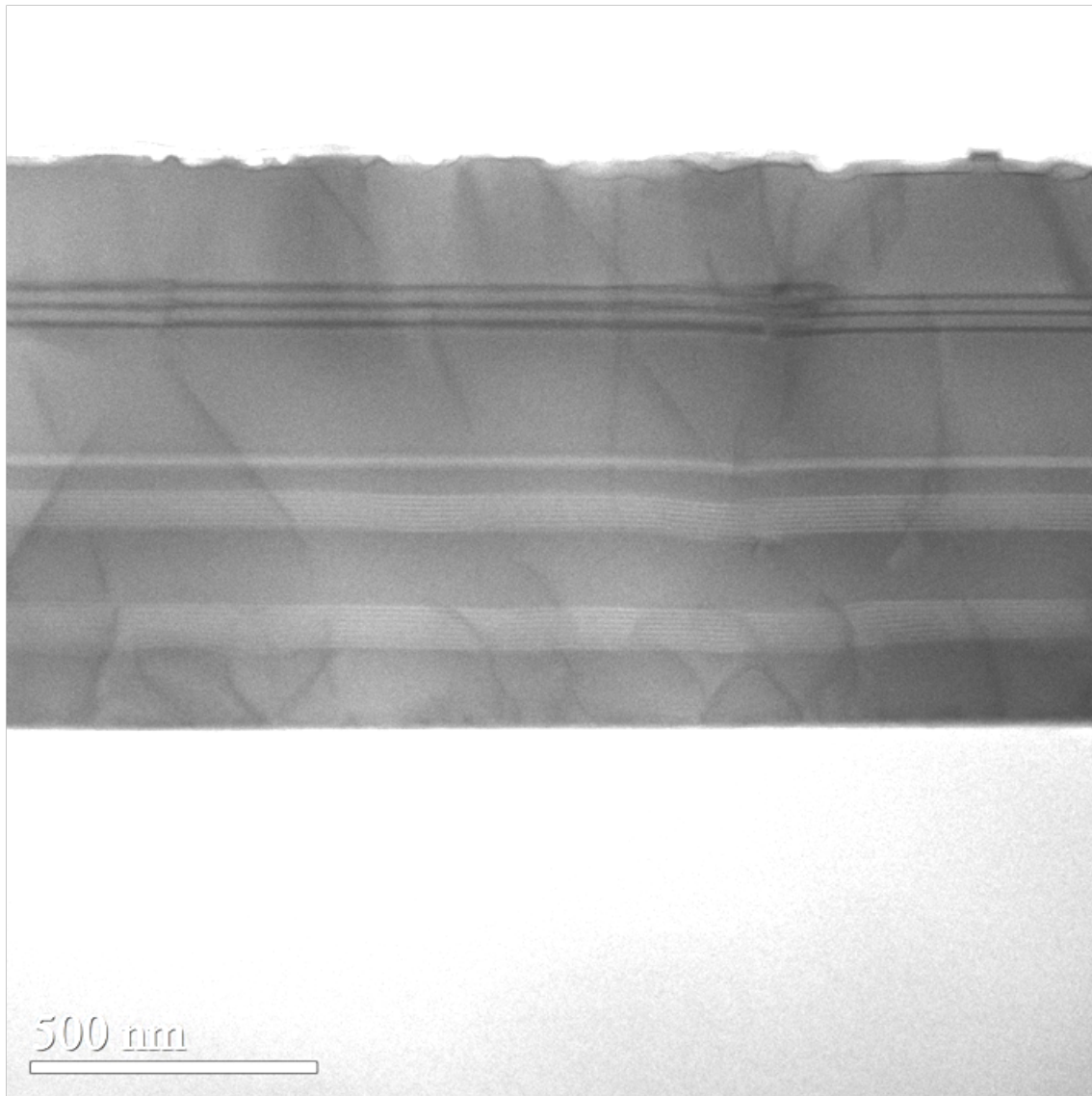
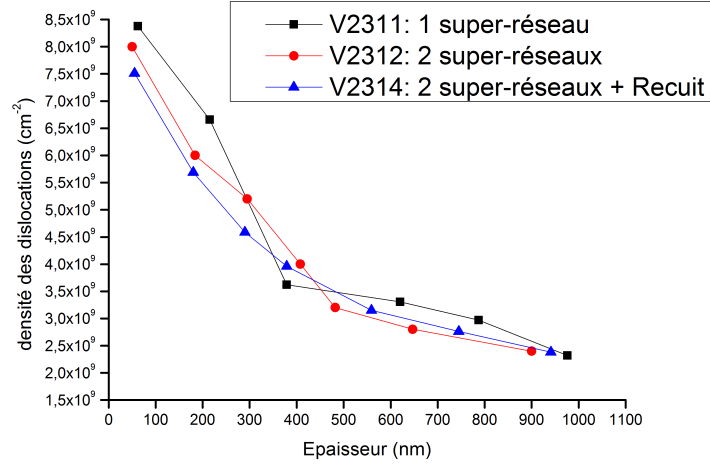
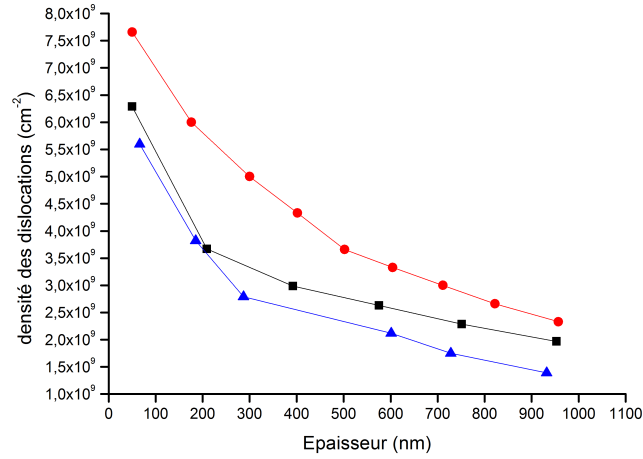


Figure 3.11: Images STEM-BF de la structure V2314 avec deux super-réseaux et un recuit avant épitaxie de la zone active (550 ° C pendant 5 minutes répétés 3 fois).

Nous avons mesuré l'évolution de la densité de dislocations pour ces 3 structures dans les directions perpendiculaires et parallèles aux marches (voir Figure3.12).



(a) direction perpendiculaire aux marches



(b) direction parallèle aux marches

Figure 3.12: Evolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur pour les 3 structures V2311(1 super-réseau), V2312(2 super-réseaux sans recuit) et V2314(2 super-réseaux avec recuit).

On remarque que l'évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur est équivalente pour les trois structures. La densité de dislocations diminue lentement de $\sim 8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ à proximité de l'interface (environ 50nm) à $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ en surface des 3 structures étudiées. Si on s'intéresse tout particulièrement au rôle de la division du super-réseau, on peut constater qu'il ne contribue pas à la réduction de la densité de dislocations puisque l'énergie élastique emmagasinée au niveau des super-réseaux est la même pour les trois structures (même épaisseur totale des super-réseaux). Si le super-réseau n'est pas à contrainte compensée, la contrainte accumulée peut développer de nouvelles dislocations lorsque l'on dépasse l'épaisseur critique. Dans notre cas, on a confirmé que l'épaisseur utilisée est bien inférieure à l'épaisseur critique puisque la densité de dislocations continue à diminuer après les super-réseaux. On pourra alors augmenter l'épaisseur du super-réseau afin de plus favoriser la réduction de la

densité des dislocations. En terme d'efficacité, la position la plus favorable pour le super-réseau est à proximité immédiate de l'interface Si/GaSb, là où la densité de dislocations résiduelles (ou traversantes) est la plus forte. Toutefois, l'épaisseur du super-réseau doit être assez importante pour réduire significativement la densité de dislocations. Pour conclure, dans notre cas, il semble donc que la division du super-réseau en deux parties n'est donc pas efficace sur la recombinaison des dislocations.

Un recuit à la température de 550 ° C semble inefficace pour déplacer et annihiler les dislocations (échantillon V2314 figure 3.12). Il faudrait utiliser des températures plus importantes. Il est à noter qu'avec GaSb on ne peut pas monter très haut en température parce que l'antimoine désorbe à partir de 600 ° C. Les recuits doivent alors se faire sous fort flux d'antimoine pour éviter sa désorption.

La figure 3.13 montre le déplacement d'une dislocation lors du passage dans le super-réseau. Le glissement de la dislocation (traits rouge) confirme l'efficacité du super-réseau contraint pour dévier les dislocations et favoriser leur recombinaison deux à deux. La contrainte des couches du super-réseau permet de dévier les dislocations et donc favoriser leur recombinaison. L'épaisseur du super-réseau doit être adaptée à la densité de dislocations résiduelles. Pour une densité de dislocations de 10^9 cm^{-2} il faut donc une épaisseur de super-réseau contraint d'au moins 500 nm pour être efficace. On peut noter que la dislocation présentée dans la figure 3.13 traverse un domaine d'inversion (la paroi de domaine est schématisée en bleu). La présence du domaine d'inversion semble ne pas affecter la dislocation.

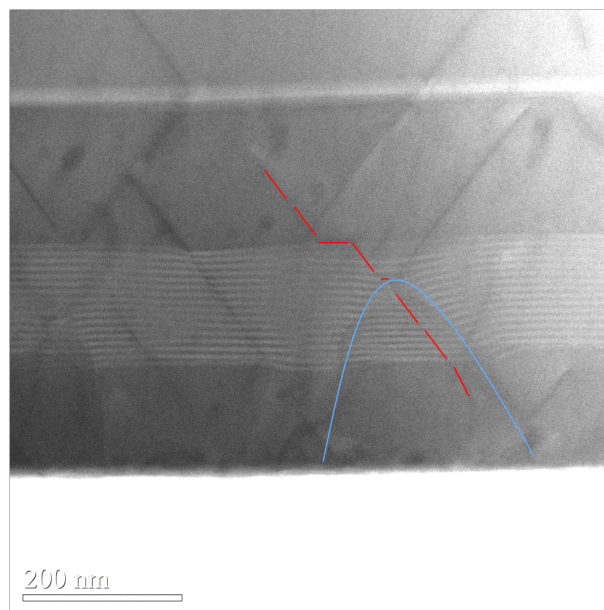
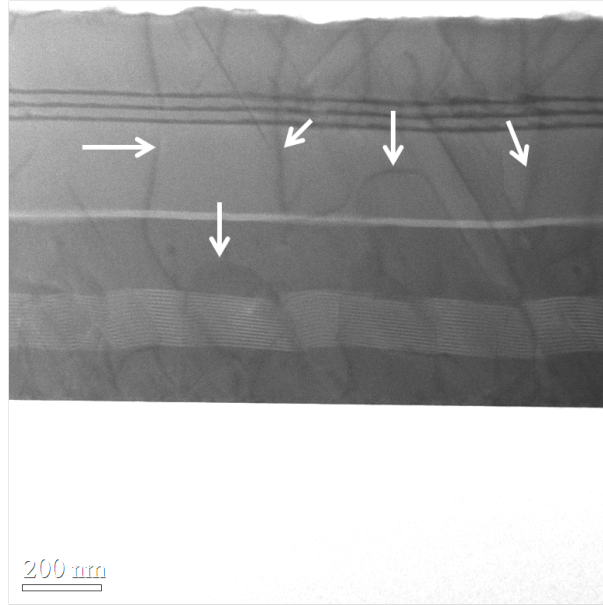


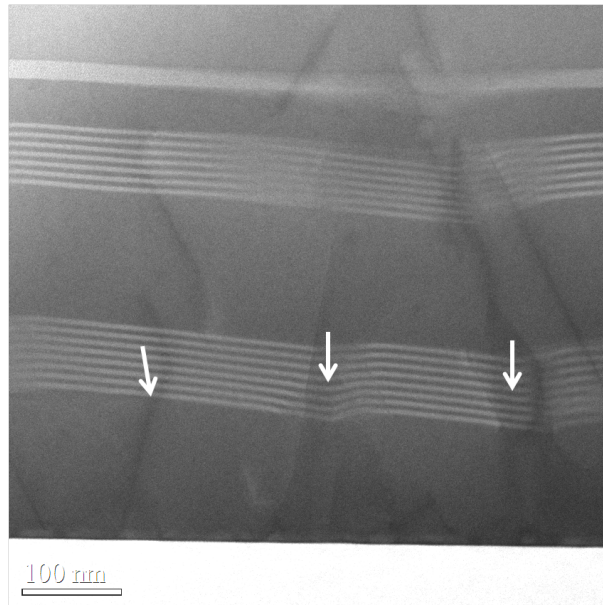
Figure 3.13: Image STEM-BF montrant un glissement d'une dislocation dans le super-réseau (traits rouge). on observe également la fermeture d'un domaine d'inversion au niveau du super-réseau (la paroi d'inversion forme un V inversé indiqué en bleu).

Nous avons observé la présence de parois et de domaines d'inversion pour les 3 structures. Comme discuté au paragraphe précédent, il est très difficile de discerner le contraste d'une paroi d'inversion par rapport à une dislocation.

Les parois bordant les domaines d'inversion sont responsables d'une forte rugosité de la croissance (voir figure 3.14). C'est particulièrement vérifié après quelques centaines de nanomètres de croissance au niveau des super-réseaux AlSb/GaSb. On observe souvent comme des "décrochements" de croissance au niveau des parois. Ces décrochements sont certainement liés à un différentiel de vitesse de croissance entre les deux domaines séparés par une paroi.



(a) Structure V2311



(b) Structure V2314

Figure 3.14: Images STEM-BF montrant des domaines d'inversion. Les parois bordant les domaines d'inversion sont responsables d'une forte rugosité de croissance. les flèches indiquent quelques parois et domaines d'inversion traversant les deux structures.

Pour qualifier la qualité cristalline des structures, nous avons également utilisé la photoluminescence à 20K. De très nettes différences ont été observées entre les 3 structures (voir figure 3.15). En effet, l'intensité de photoluminescence est plus élevée pour l'échantillon V2314 (rapport 3 avec V2312 et 37 avec V2314).

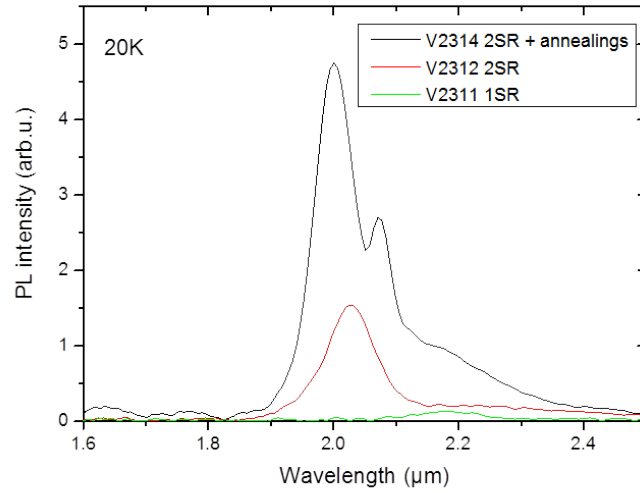


Figure 3.15: Spectre de photoluminescence à 20K pour les trois structures.

Cet effet n'est pas lié aux dislocations puisque les trois structures présentent des densités de dislocations équivalentes au niveau de la zone active. Un facteur important, pouvant expliquer les signaux de nos spectres de photoluminescence est la variation d'épaisseur des multi-puits quantiques donnant lieu à une rugosité qui détériore donc la qualité du matériau. Nous avons mesuré cette quantité à l'aide d'images STEM dans les trois structures (voir tableau 3.1). Les multi-puits quantiques sont composés de 3 puits GaInAsSb et 2 barrières AlGaAsSb (voir figure 3.8) où l'épaisseur nominale visée est de 80nm.

Structures	Epaisseur maximale (nm)	Epaisseur minimale (nm)	différence (nm)	Ecart type (nm)
V2311(1 super-réseau)	117.5	72.6	44.9	13.7
V2312(2 super-réseaux)	86.6	64.5	22.1	6.8
V2314(2super-réseaux + recuit)	95.6	79.2	16.4	5.2

Table 3.1: Variation d'épaisseur des multi-puits quantiques des 3 structures. L'épaisseur nominale visée est de 80nm

Comme constaté dans le tableau 3.1, l'épaisseur des multi-puits quantiques des 3 structures n'est pas uniforme avec des épaisseurs maximales et minimales mesurées qui sont très dispersées. La différence entre ces deux caractérisant la rugosité augmente quand l'intervalle de variation d'épaisseur est plus importante.

En effet, l'intervalle de variation d'épaisseur diminue de 45nm pour la structure avec 1 super-réseau (V2311) à 22nm pour la structure avec 2 super-réseaux (V2312) et jusqu'à atteindre 16nm pour la structure avec 2 super-réseaux et un recuit (V2314). La structure avec recuit montre la plus faible rugosité au niveau de la couche active, ce qui pourrait expliquer le meilleur signal de photoluminescence, la couche active étant d'épaisseur plus uniforme par rapport aux deux autres structures. Il semble donc que, ce recuit effectué avant la croissance de la zone active, est un facteur important pour réduire la rugosité en annihilant les domaines d'inversion.

Effet de l'épaisseur sur la réduction de la densité de dislocations résiduelles

Dans ce paragraphe, nous comparerons l'évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur pour les structures V2196 et V2311 (voir figure 3.16). En terme de position et d'épaisseur de super-réseau (GaSb/AlSb), les deux échantillons sont équivalents, seule une couche tampon de GaSb de $1\mu m$ a été déposée pour la structure V2196 (voir paragraphe 3.2.2). En revanche, une couche tampon de GaSb de 200nm accompagnée d'une zone active ont été épitaxiées pour V2311.

La différence d'épaisseur pour les deux structures est de 350nm. Tout d'abord, on remarque l'effet bénéfique de l'introduction du super-réseau, qui se traduit dans les deux cas par une sensible diminution en sortie du super-réseau. On constate aussi la diminution significative de la densité de dislocations pour la structure la plus épaisse.

Pour le même niveau d'épaisseur, la densité de dislocation est bien évidemment plus faible pour l'échantillon le plus épais. Il faut noter que le temps de croissance pour la structure V2196 est de ~ 2 heures alors qu'il est de 1h30min pour V2311. La structure la plus épaisse (V2196) a subi un temps de recuit plus important ce qui favorise la réduction de la densité de dislocations.

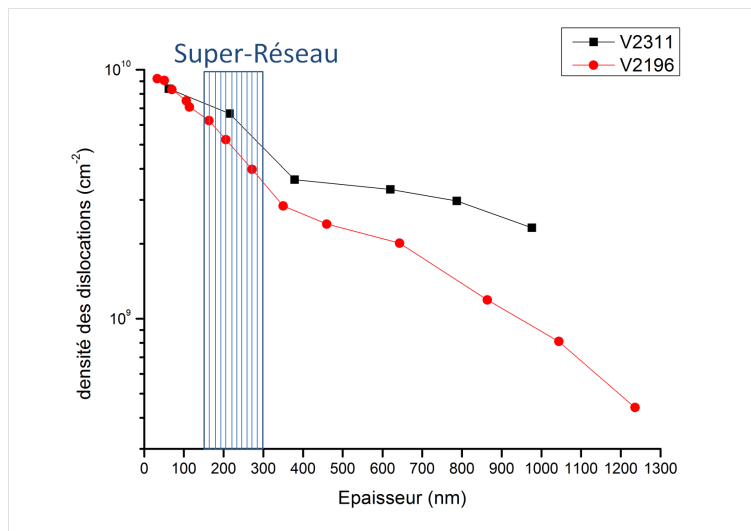


Figure 3.16: Comparaison de l'évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur entre V2196 et V2311 (échelle log).

Nos différentes études montrent clairement l'influence de nombreux paramètres de croissance (température, épaisseur, utilisation des super-réseau,...) sur la qualité cristalline de nos matériaux et plus précisément sur la densité de dislocations présentes dans nos échantillons. Pour aller au-delà de ces approches phénoménologiques, nous avons cherché à développer un modèle d'évolution de la densité des dislocations avec l'épaisseur basé sur la simple recombinaison géométrique des dislocations. Cette approche nous a permis de comparer la dynamique d'annihilation des dislocations en fonction des paramètres structuraux étudiés (épaisseur déposée, introduction du super-réseau contraints) et fait l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

3.3 Modèle géométrique de recombinaison de dislocations

3.3.1 Principe et objectif

Pour mieux comprendre l'évolution de la densité de dislocations, nous avons développé un modèle simple de recombinaison géométrique des dislocations. Ce modèle permet de reproduire les mesures expérimentales montrant la réduction de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur. L'objectif de cette étude est de comparer les différentes structures (sans et avec super-réseaux) en montrant la différence de comportement des dislocations.

Il faut noter que notre modèle est différent des modélisations connues depuis les années 60 sur la dynamique des dislocations (DD) ([90], [91], [92]) qui traitent les dislocations parfaites dans l'approximation de l'élasticité isotrope comme le modèle vis-coin ([93], [94], [95], [96]). Ces modélisations, qui peuvent être en 2D ([97], [98], [99]) ou 3D ([100]), considèrent les dislocations comme des lignes qui interagissent avec leur environnement (dislocations ou obstacles) en cherchant à calculer au mieux la tension de ligne. Il faut tenir compte dans ces modèles du type de dislocations, leur vecteurs de Burgers, les obstacles, la multiplication, le durcissement, le glissement dévié et la montée des dislocations. L'objectif de ces simulations est de remonter à l'origine microscopique de la plasticité jusqu'au comportement macroscopique des matériaux. Il y a deux types de simulations 2D: la modélisation dans le plan (plan de glissement des dislocations) et la modélisation perpendiculaire au plan. D'un point de vue technique, il s'agit essentiellement de dynamique moléculaire couplée éventuellement à une méthode d'éléments finis ([101], [102]).

Dans notre cas, le modèle est simple et repose sur l'interaction entre dislocations dans une surface bien déterminée. Un paramètre commun avec le modèle de Lépinoux et Kubin [103] est de définir une distance d'annihilation entre deux dislocations qui constitue la plus petite distance entre dislocations ([104]).

Pour simplifier au maximum notre approche, on ne s'intéresse pas à la nature des dislocations puisque nous savons que toutes nos dislocations traversantes possèdent un vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{2}a < 110 >$. Par ailleurs, il faut rappeler que dans les couches épitaxiées de semi-conducteurs III-V, la densité de dislocations diminue avec l'épaisseur. La seule solution pour supprimer les dislocations est de les faire se recombiner deux à deux, par exemple grâce à l'insertion de super-réseau contraint qui aura comme action de courber les lignes de dislocations et ainsi de favoriser les recombinaisons. C'est précisément ce type de mécanisme que nous avons considéré comme ingrédient dans notre modèle. Il est clair que nous sommes loin d'être aussi précis que certaines études de la littérature plus complexes qui tiennent compte notamment du type de dislocations, du vecteur de Burgers, des obstacles, des glissements déviés,.. Il s'agit de mettre en avant un mécanisme qui serait à l'origine de nos observations expérimentales et ce en considérant un modèle le plus simple possible.

Nos simulations 2D reposent sur le calcul des distances entre dislocations assimilées à des points dans une surface de taille $10\mu m \times 10\mu m$ afin d'avoir toujours suffisamment de dislocations dans la surface modélisée.

Dans un premier temps, les dislocations sont toujours distribuées aléatoirement et on compare toutes les distances calculées au rayon d'annihilation. Cette approche a été appelée modèle de recombinaison aléatoire. Pour s'approcher au plus de la réalité, on a considéré un état initial qui ressemble à ce qui est observé en début de croissance. Nous avons aussi réduit le caractère aléatoire par le déplacement des dislocations selon leurs interaction avec toutes les dislocations voisines. Ces modifications font parties du deuxième modèle appelé modèle de recombinaison dynamique.

3.3.2 Modèle de recombinaison aléatoire

Dans un premier temps, les dislocations sont distribuées aléatoirement dans la boîte de simulation. La simulation est répétée plusieurs fois en partant d'un état initial ayant la même valeur de densité de dislocations mesurée proche de l'interface couche/substrat. De la même façon, on tire au hasard la position des dislocations dans toutes les itérations suivantes correspondant à un incrément d'épaisseur. Dans chaque itération (répétition), on calcule la distance entre dislocations. Si cette distance est inférieure au rayon d'annihilation choisi, les deux dislocations se recombinent pour en former une seule. Après avoir considéré toutes les interactions, on calcule la nouvelle valeur de densité de dislocations. Cette quantité est ensuite utilisée comme valeur d'entrée pour l'itération suivante. Le passage d'une itération à une autre est équivalente à une montée périodique en épaisseur dans les structures. L'incrément d'épaisseur est choisi en partant de la même valeur d'épaisseur proche de l'interface GaSb/Si pour la courbe expérimentale et jusqu'au même niveau d'épaisseur proche de la surface de l'échantillon.

Pour choisir l'incrément d'épaisseur, nous avons ajusté une courbe d'évolution de la densité de dislocations avec l'épaisseur en utilisant différents incréments. La figure 3.17 montre les différents rayons d'annihilation en fonction des incréments d'épaisseur choisis. On peut constater que le rayon d'annihilation augmente avec le choix d'incrément d'épaisseur. Quant au nombre d'itérations, il diminue avec l'incrément d'épaisseur choisis. Il passe ainsi de 30 itérations pour un incrément de 45nm jusqu'à seulement 3 itérations pour un incrément de 540nm (voir figure 3.18). Bien entendu, plus le nombre d'itérations est important plus l'ajustement sera précis.

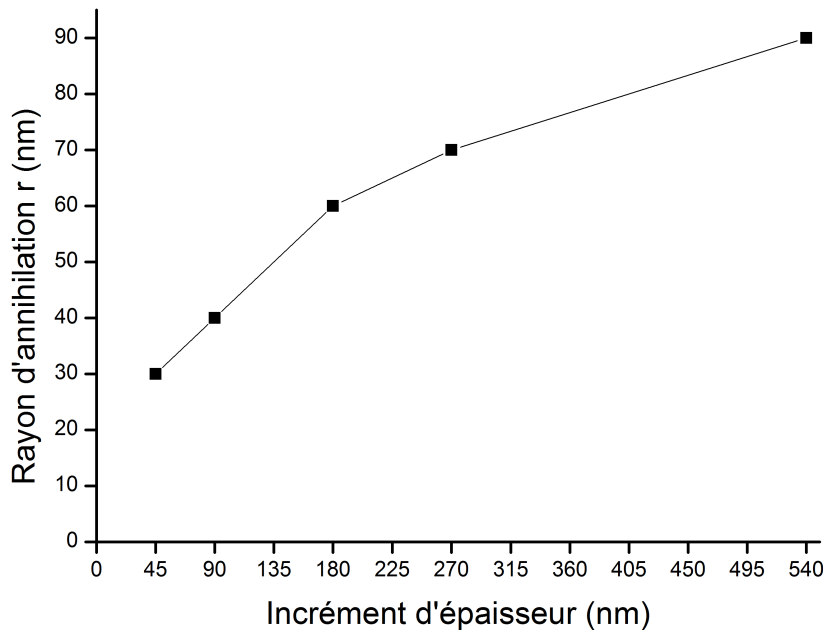


Figure 3.17: Détermination des rayons d'annihilation en fonction des incréments d'épaisseur choisis pour la même courbe expérimentale ajustée.

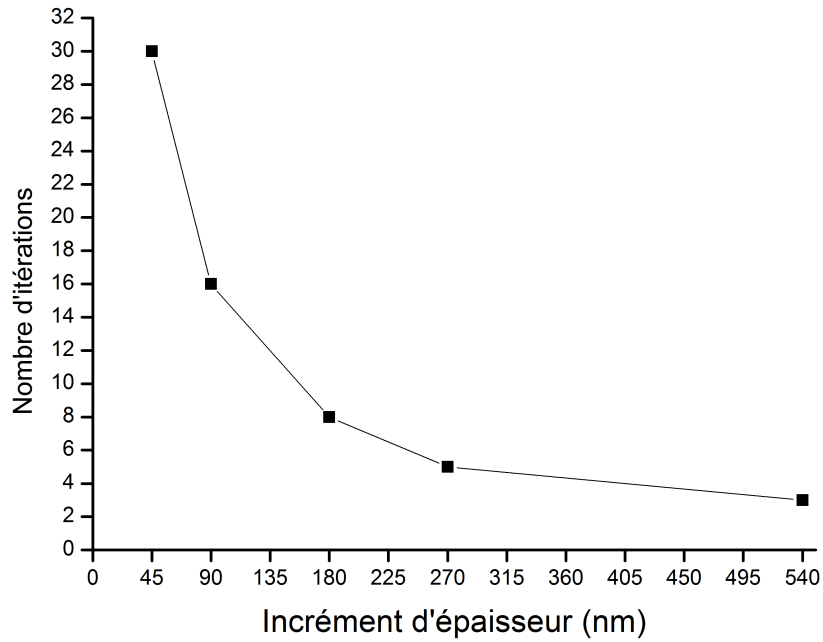
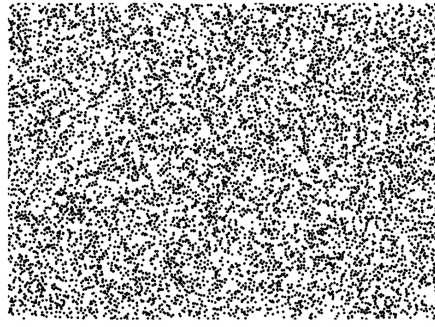


Figure 3.18: Evolution du nombre d'itérations en fonction des incréments d'épaisseur choisis pour la même courbe expérimentale ajustée.

Nous choisirons, pour les différents ajustements, des incréments d'épaisseur de 90nm pour le modèle aléatoire et de 100nm pour le modèle dynamique qui correspondent à un nombre d'itérations entre 15 et 20. En procédant ainsi, on cherche à reproduire au mieux les courbes expérimentales de l'évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur pour ainsi déterminer le rayon d'annihilation correspondant. En effet, pour reproduire la courbe expérimentale, on part de la valeur de la densité initiale calculée proche de l'interface jusqu'à la valeur calculée à la surface de l'échantillon. Donc, le nombre d'itérations dépend de la valeur de densité à la surface des échantillons.

La figure 3.19 montre un état initial et final de distribution de dislocations après 16 incréments d'épaisseur correspondant à une épaisseur totale de $1.5\mu\text{m}$ avec un rayon d'annihilation de 40nm.



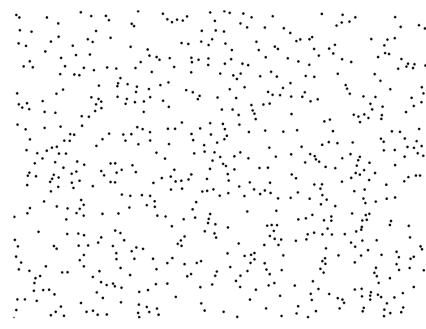
(a) Etat initial: $d=1 \times 10^{10} \text{ dislocations/cm}^2$



(b) Etat après 5 itérations : $d=5 \times 10^9 \text{ dislocations/cm}^2$



(c) Etat après 10 itérations: $d=3 \times 10^9 \text{ dislocations/cm}^2$



(d) Etat final (16 itérations): $d=2 \times 10^9 \text{ dislocations/cm}^2$

Figure 3.19: Distribution aléatoire de dislocations entre état initial et état final après 16 itérations avec un rayon d'annihilation de 40nm.

Nous avons appliqué ce modèle à 2 structures étudiées expérimentalement: V2144 sans super-réseau et V2196 avec super-réseau. La figure 3.20 montre la superposition de la courbe expérimentale et celle simulée pour V2144 avec un rayon d'annihilation de 40nm et incrément d'épaisseur entre itération de 90nm.

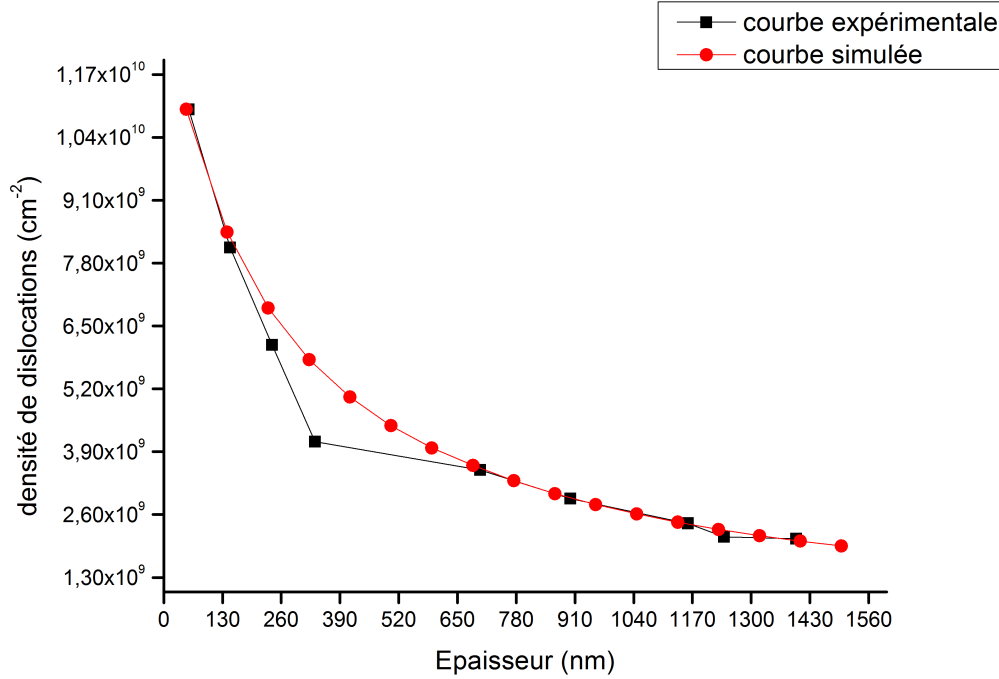
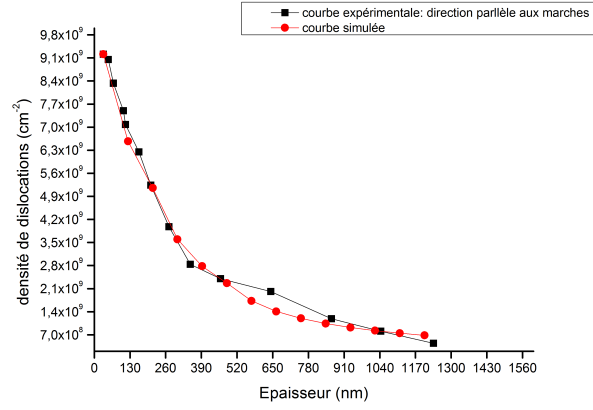
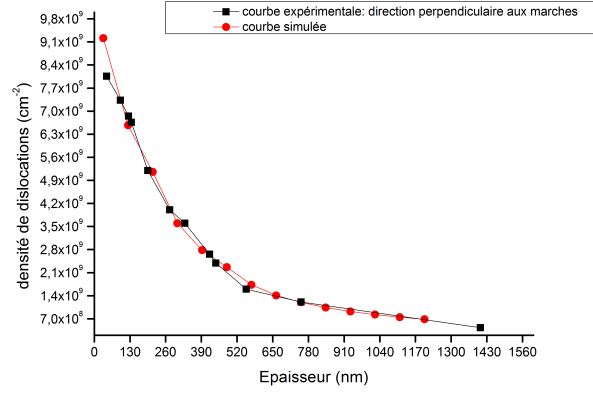


Figure 3.20: Ajustement de l'évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur pour les structure V2144 (sans super-réseau) avec le modèle aléatoire. Le rayon d'annihilation est de 40nm.

De façon remarquable, on peut constater le très bon accord entre les données expérimentales et notre modèle. En particulier, on reproduit plus parfaitement via notre approche une décroissance rapide jusqu'à une épaisseur de 300nm suivie d'une décroissance plus lente. Seule la variation brutale de pente observée expérimentalement autour de 280nm d'épaisseur échappe à notre simulation. Ainsi, on peut estimer un rayon d'annihilation de 40nm, qui a été la valeur nécessaire pour ajuster nos données numériques à celles obtenues à partir des images STEM-BF. Dans le cas de la structure V2196 avec super-réseau, nous avons reproduit l'évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur pour les deux orientations parallèles et perpendiculaires aux marches du substrat (voir figure 3.21).



(a) direction parallèle aux marches



(b) direction perpendiculaire aux marches

Figure 3.21: Ajustement de l'évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur pour la structure V2196 (avec super-réseau) avec le modèle aléatoire. Le rayon d'annihilation augmente en passant par le super-réseau de 50 à 90nm avec un incrément d'épaisseur de 90nm.

Dans ce cas, nous avons constaté que l'évolution de la densité de dislocations ne peut pas être ajustée avec un rayon d'annihilation constant dans toute la structure. Pour ajuster au mieux les données issues de nos simulations, il nous a fallu considérer un rayon d'annihilation qui augmente de 50nm à l'interface jusqu'à 70nm au niveau du super-réseau pour atteindre 90nm après. L'incrément d'épaisseur entre chaque itération a été fixé à 90nm. Le super-réseau a donc contribué à une augmentation forte du rayon d'annihilation. Cette variation montre que le super-réseau modifie la dynamique des dislocations et favorise leurs recombinaisons. La contrainte locale appliquée par le super-réseau permet de dévier les dislocations et augmente ainsi la probabilité de leurs rencontres. Ainsi, notre approche reposant sur une distribution aléatoire très simple des dislocations a permis de mettre en évidence que le super-réseau augmente la probabilité de recombinaison des dislocations en se basant uniquement sur la variation du rayon d'annihilation entre dislocations.

Une façon simple de s'approcher au mieux de la réalité est donc de réduire davantage l'effet aléatoire entre chaque itération en tenant compte d'interactions entre dislocations. L'autre point important à considérer dans nos simulations est le fait que la distribution initiale des

dislocations dépende de la densité d'îlots 3D aux premières étapes de la croissance.

3.3.3 Modèle de recombinaison dynamique

Nous avons donc effectué des modifications sur le premier modèle afin de réduire le caractère aléatoire et en introduisant des îlots qui correspondent au mode de croissance de GaSb sur Si. Les dislocations ne sont distribuées aléatoirement qu'à l'état initial. Par la suite, elles se déplacent dans chaque itération en interagissant entre elles. Dans la réalité, les dislocations se propagent dans l'épaisseur de la couche et ne peuvent s'arrêter que lorsqu'elles se rencontrent pour se recombinaison. C'est typiquement ce mécanisme (aspect attractif entre dislocations) que nous allons considérer dans nos simulations.

Dans cette partie, nous détaillerons la validation du modèle dynamique et la modification apportée sur l'état initial de distribution des dislocations. Nous montrerons ensuite l'ajustement des mêmes courbes expérimentales de l'évolution de la densité de dislocations utilisées précédemment en les comparant entre eux.

Interaction entre dislocations

L'idée que nous proposons est d'introduire un déplacement variable des dislocations selon la distance qui les sépare de leurs voisines. Deux paramètres importants sont donc à considérer dorénavant: le rayon d'annihilation et le rayon d'interaction entre dislocations. Ce dernier représente la distance maximale entre deux dislocations pour qu'elles se "voient" et ainsi s'attirent. La valeur du rayon d'interaction est choisie de même ordre de grandeur que l'épaisseur des couches étudiées. Ces deux rayons sont équivalents à des rayons de coupure interne (en dessous de cette valeur les dislocations se recombinaison) et externe (au dessus de cette valeur les dislocations n'interagissent pas entre elles) pour le déplacement des dislocations. A travers ce nouveau paramétrage, les dislocations bougent plus ou moins rapidement selon la distance qui les sépare. En d'autres termes, elles se rapprochent les unes des autres d'autant plus vite qu'elles sont proches. Nous avons fait un choix simple d'une dynamique de déplacement linéaire décroissante pour les dislocations. La figure 3.22 montre les différentes courbes de déplacement des dislocations utilisées dans notre cas.

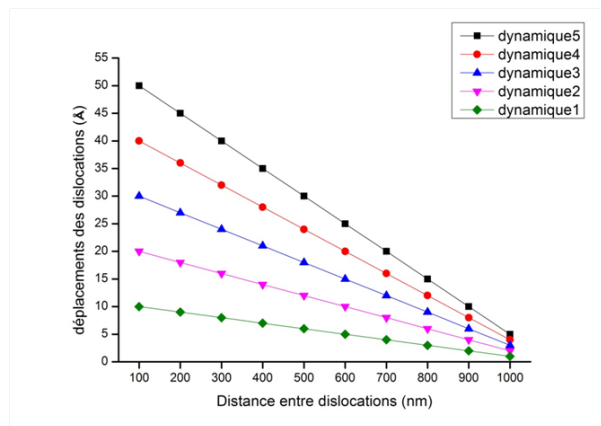


Figure 3.22: Déplacements subis par les dislocations en fonction de la distance de séparation.

Ces courbes représentent le déplacement qu'une dislocation subit en fonction de la distance avec sa voisine la plus proche. Le déplacement absolu d'une dislocation est calculé en moyennant tous les déplacements appliqués deux à deux avec l'ensemble de ses voisines. La dynamique 1 est la dynamique la plus faible où les dislocations peuvent se déplacer de 10 à 1 Å selon la

distance avec les dislocations voisines. Par exemple dans ce cas, la dislocation peut se déplacer de 10\AA si sa distance avec l'une de ses voisines est entre le rayon d'annihilation et 100nm et de 1\AA si la distance de séparation est comprise entre 900 et 1000nm . Dans la dynamique 5, les dislocations se déplacent 5 fois plus rapidement que dans le cas de la dynamique 1. Le choix de ces déplacements est empirique et dépend de résultats expérimentaux. Avec des dynamiques faibles, on ne pourra pas reproduire nos données expérimentales. La validation de ce modèle a été effectuée sur des géométries simples avec un petit nombre de points. La figure 3.23 montre un exemple de validation à travers 5 points après 3 itérations dans une géométrie particulière où 4 dislocations sont réparties aux sommet d'un rectangle séparées de 300nm , la cinquième est placée dans une position non centro-symétrique par rapport aux autres dislocations (voir état initial figure 3.23). Cette dernière est plus proche des deux dislocations placées à gauche. Nous avons utilisé la dynamique 5 et un rayon d'annihilation de 50nm . Après seulement 3 déplacements, où toutes les dislocations interagissent entre elles, on remarque qu'elles se rapprochent les unes des autres. A noter qu'après ces quelques étapes, toutes les dislocations restent présentes car leur distance est toujours inférieure aux rayons d'annihilation.

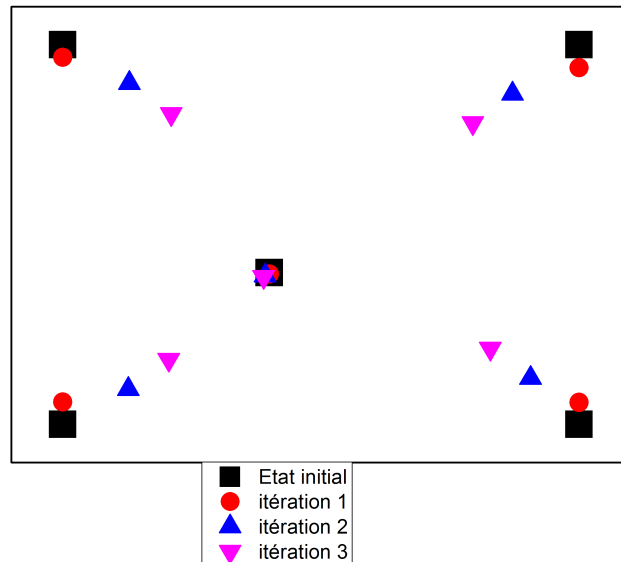


Figure 3.23: Validation du modèle: 3 déplacements subis par 5 dislocations en utilisant la dynamique 5.

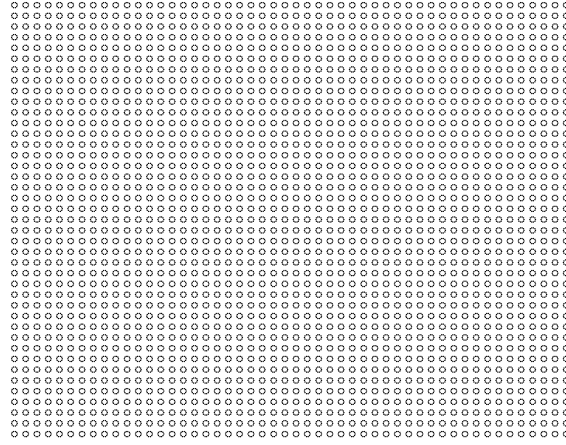
Après avoir supprimé le caractère aléatoire du déplacement avec ce nouveau modèle plus élaboré, nous avons aussi introduit des modifications sur l'état initial simulé.

Etat initial

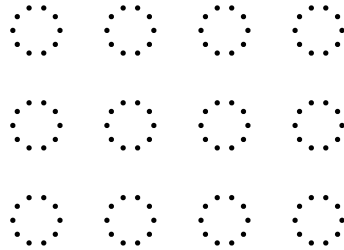
Comme montré au premier chapitre, le GaSb relaxe plastiquement dès les premières monocouches en formant un réseau parfait de dislocations d'accommodation. Dans nos simulations, ces dislocations 90° ne sont pas prises en compte. En revanche, notre modèle intègre les dislocations traversantes et les interactions entre elles. Par ailleurs, nous avons observé que le mode de croissance de GaSb était de type 3D dès les premiers stades où des îlots GaSb se forment à l'interface et coalescent. Les dislocations traversantes, qui nous intéressent dans notre démarche, se créent probablement entre les îlots. Il nous a donc semblé nécessaire d'inclure cet aspect dans notre modèle via des cercles régulièrement espacés qui sont donc des zones d'exclusion

pour les dislocations à l'état initial. En réalité les îlots sont distribués aléatoirement mais pour simplifier notre approche on a choisi des cercles régulièrement espacés. Les dislocations sont ensuite placées aléatoirement toujours sur une surface de $10\mu m \times 10\mu m$.

Ainsi, deux nouveaux paramètres sont à considérer et à étudier: le rayon des îlots et la distance entre eux (voir figure 3.24). Nous avons d'abord étudié l'impact de la distance initiale entre îlots (et donc l'extension des zones de nucleation des dislocations traversantes) sur l'évolution de la densité de dislocations.



(a) taille des îlots: 50nm



(b) taille des îlots: $1\mu m$

Figure 3.24: îlots régulièrement espacés sur une surface de $10\mu m \times 10\mu m$.

La figure 3.25 montre l'évolution de la densité de dislocations en fonction de la distance initiale entre îlots. Le rayon des îlots est de 50nm dans ce cas. Chaque courbe représente

l'évolution de la densité de dislocations avec l'épaisseur pour des distances entre îlots de 50, 100, 150 et 200 nm. La même dynamique 5 a été utilisée pour les 4 courbes.

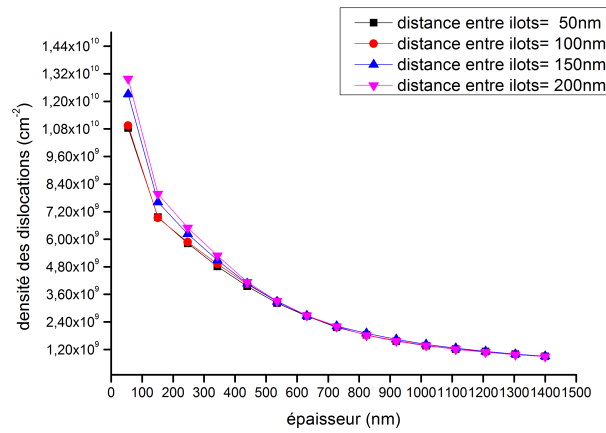


Figure 3.25: Effet de la distance entre îlots sur l'évolution de la densité de la dislocations en fonction de l'épaisseur.

Bien que la densité de dislocations initiales soit différente (du fait de la différence entre surfaces disponibles entre îlots), on observe qu'au delà de 450nm d'épaisseur, les densités deviennent équivalentes. Ceci peut être expliqué par une distance moyenne entre dislocations qui devient plus importante réduisant la probabilité de recombinaison entre elles.

Ensuite, le rayon des îlots a été modifié afin de voir son impact sur l'évolution de la densité de dislocations. Sur la figure 3.26, nous avons considéré des îlots de rayons $r=50\text{nm}$, 100nm , 500nm et $1\mu\text{m}$ pour une distance entre îlots égale à leurs rayons. Il faut noter que la dynamique 5 a été utilisée pour les quatre courbes.

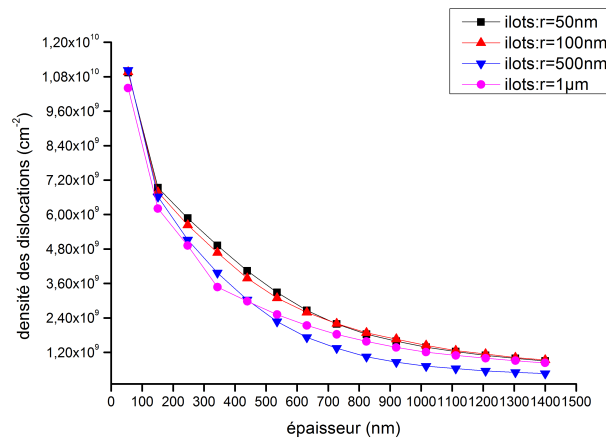


Figure 3.26: Effet de la taille des îlots sur l'évolution de la densité de la dislocations en fonction de l'épaisseur.

On peut alors constater que la densité des dislocations diminue plus rapidement pour les îlots les plus large. En effet, en augmentant le rayon des îlots et ainsi la distance entre eux, la densité des îlots diminue et les surfaces disponibles entre îlots deviennent plus importantes. Les dislocations seront donc concentrées dans des zones ce qui favorise leurs recombinaisons et permet de réduire rapidement la densité de dislocations. Il faut noter que quelque soit la taille

et la distance initiale des ilots, la densité des dislocations sera la même à une épaisseur de $1.4\mu m$ puisque la distance entre dislocations devient plus importante et que la même dynamique de déplacement est considérée.

Comparaison des courbes expérimentales à l'aide du modèle dynamique

Nous avons donc repris les mêmes structures V2144 (sans super-réseau) et V2196 (avec super-réseau) pour comprendre l'influence du super-réseau sur le déplacement des dislocations. Pour rappel, nous avons remarqué pour l'échantillon V2144 un changement de pente vers 450nm d'épaisseur que le précédent modèle dit de recombinaison aléatoire n'avait pas pu reproduire. A l'aide du modèle dynamique, nous avons été capables de reproduire parfaitement l'évolution expérimentale du V2144 et ce en utilisant deux dynamiques de déplacement des dislocations (voir figure 3.27).

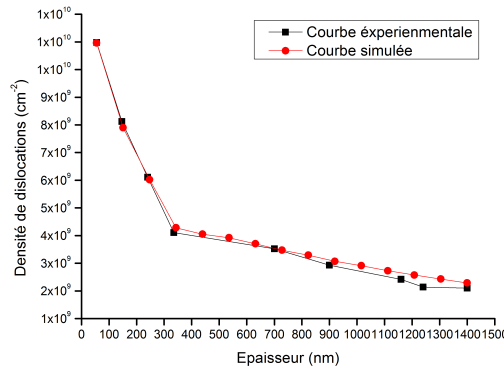
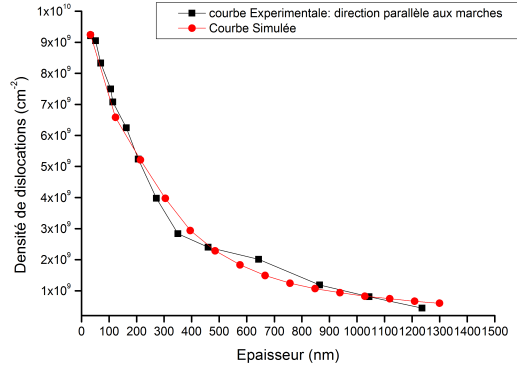


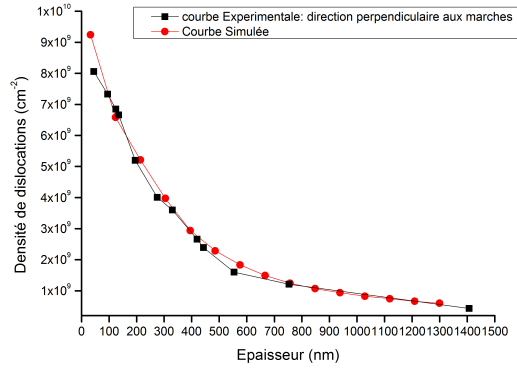
Figure 3.27: Ajustement de l'évolution de la densité de dislocations pour la structure V2144 avec le modèle dynamique en utilisant la dynamique 5 et un rayon d'annihilation de 40nm puis la dynamique 1 et un rayon d'annihilation de 20nm.

En effet, pour la première partie de la courbe entre l'interface et 300nm, la dynamique utilisée est la dynamique 5 avec un rayon d'annihilation de 40nm. La deuxième pente a été reproduite par la dynamique 1 et un rayon d'annihilation de 20nm. Il faut noter que l'épaisseur du pas est de 100nm. Ce changement de pente montre que le déplacement des dislocations est devenue 5 fois plus lent et qu'elles interagissent moins entre elles. Sans super-réseau, après une certaine densité ($\sim 4 \times 10^9 cm^{-2}$), les dislocations s'éloignent de plus en plus et jusqu'à interagir faiblement.

La figure 3.28 montre la superposition de la courbe expérimentale et celle simulée pour V2196 (structure avec super-réseau). Dans ce cas, on peut noter qu'une seule dynamique a été utilisée pour reproduire l'évolution expérimentale: c'est la dynamique 5. Le rayon d'annihilation est de 45nm et l'épaisseur du pas est de 100nm.



(a) direction parallèle aux marches

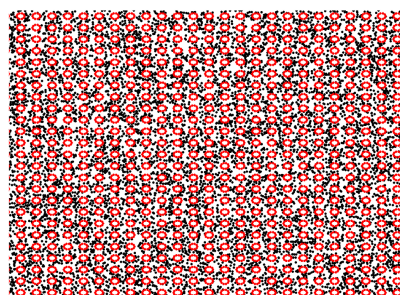


(b) direction perpendiculaire aux marches

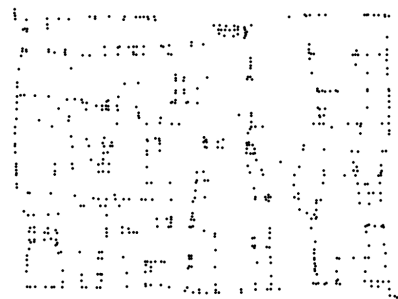
Figure 3.28: Ajustement de l'évolution de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur pour la structure V2196 avec le modèle dynamique. La dynamique 5 avec un rayon d'annihilation de 45nm ont été utilisés.

On peut donc conclure que dans ce cas, les dislocations ont gardé la même dynamique de déplacement et ce même au delà de 4×10^9 dislocations/cm². Cette dynamique "rapide" de recombinaison de dislocations maintenue indique bien que le super-réseau permet d'augmenter la probabilité d'interaction des dislocations.

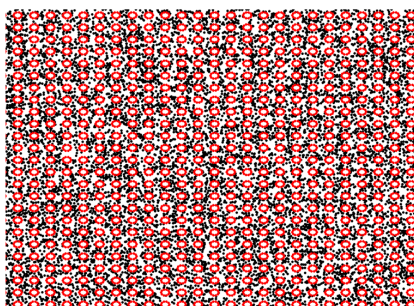
La figure 3.29 une comparaison entre l'état initial et l'état final de la modélisation pour V2196 et V2144. Pour l'état initial les cercles rouges représentent les îlots de GaSb en début de croissance.



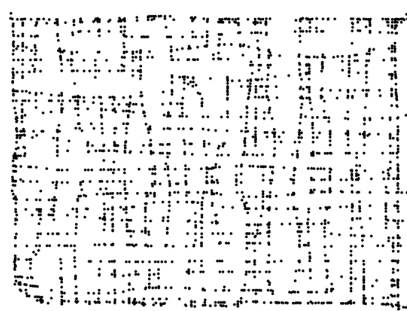
(a) V2196, état initial: $d=9.2 \times 10^9 \text{ dislocations/cm}^2$



(b) V2196, état final: $d=4.4 \times 10^8 \text{ dislocations/cm}^2$



(c) V2144, état initial: $d=1 \times 10^{10} \text{ dislocations/cm}^2$



(d) V2144, état final: $d=2 \times 10^9 \text{ dislocations/cm}^2$

Figure 3.29: Comparaison entre la distribution de dislocations pour l'état initial avec des cercles rouges correspondant aux îlots GaSb et l'état final pour le modèle dynamique pour V2196 et V2144. Les densités de dislocations données correspondent aux densités mesurées expérimentalement proche de l'interface et au niveau de la surface de l'échantillon.

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la densité de dislocations résiduelles en fonction de l'épaisseur. L'objectif est de réduire cette densité le plus proche possible de l'interface GaSb/silicium. Nous avons alors introduit des super-réseaux GaSb/AlSb pour annihiler les dislocations traversantes. Nous avons montré que l'épaisseur du super-réseau est en dessous de l'épaisseur critique ce qui évite la génération de nouvelles dislocations. Nous avons également montré que la meilleure position du super-réseau est le plus proche possible de l'interface GaSb/Si afin de faire interagir le maximum de dislocations. L'introduction des super-réseaux, s'est donc avérée d'une efficacité certaine pour les fortes densités de dislocations. Pour des structures à densité de dislocations équivalentes, nous avons mis en avant la rugosité dans la zone active comme élément principal responsable de la diminution du signal de photoluminescence. Cette rugosité liée à la croissance 3D et due essentiellement à la forte densité des parois d'inversion. Il faudra donc dans la suite s'intéresser à fermer les domaines d'inversion en début de croissance.

Pour mieux cerner les mécanismes responsables de ces observations expérimentales, nous avons développé un modèle simple de recombinaison géométrique avec deux aspects: aléatoire et dynamique. Il est évident que nos approches sont bien moins complètes que celles présentes dans la littérature où de nombreux mécanismes sont pris en compte tels que la nature de la dislo-

cation, son vecteur de Burgers, les obstacles... Toutefois, on peut constater que notre modèle semble contenir les ingrédients clés à l'origine de la variation de la densité de dislocations selon l'épaisseur du matériau. Plus précisément, la recombinaison deux à deux des dislocations, leur dynamique et la présence d'ilots sont les moteurs essentiels pour expliquer nos observations phénoménologiques. Ces modèles nous ont permis de comparer l'évolution de la densité de dislocations avec l'épaisseur pour les structures avec et sans super-réseaux et ont confirmé l'importance d'introduire un super-réseau sur la recombinaison des dislocations. Ainsi, cette étude nous a permis de montrer que la dynamique des dislocations pourra augmenter en utilisant d'autres types de super-réseaux. Le contrôle du mode de croissance (s'approcher du 2D dès le début de croissance) permettra également de réduire la densité de dislocations résiduelles. Dans notre cas, nous avons utilisé un super-réseau GaSb/AlSb dont le désaccord moyen est de 0.325% où nous avons dû limiter le nombre de périodes et son épaisseur totale de façon à éviter sa relaxation plastique. Une perspective intéressante serait l'introduction de super-réseaux à contrainte compensée pour réduire encore la densité de dislocations en permettant d'augmenter considérablement l'épaisseur du super-réseau.

Pour conclure, nous venons de montrer, tant d'un point de vue expérimental, que par les résultats de notre modélisation, l'efficacité relative de l'utilisation de super-réseaux pour recombinaison des dislocations résiduelles (ou traversantes). Dans notre cas, nous n'avons pu employer que des structures filtrantes globalement contraintes (super-réseaux GaSb/AlSb de 15 périodes pour une épaisseur totale de 150nm). Or, il a déjà été montré, en particulier dans le cas de couches de semiconducteur II-VI, comme les alliages CdHgTe, que l'efficacité de ces structures contraintes filtrantes dépend de l'épaisseur du super-réseau et de la densité de dislocations. Il faut que l'épaisseur du super-réseau soit au moins équivalente à la distance moyenne entre dislocations [105]. Ainsi pour atteindre une densité de 10^6 dislocation/ cm^2 (distance moyenne entre dislocations de $1\mu m$), il faut pouvoir réaliser un super-réseau contraint d'épaisseur au moins équivalente. Pour éviter une relaxation plastique globale du super-réseau, il est bien évidemment obligatoire d'utiliser une structure de super-réseau à contrainte compensée, comme par exemple réaliser un super-réseau InGaSb/AlGaSb ou InGaSb/GaAsSb. Le rapport contrainte/épaisseur entre les couches en tension et en compression doit être globalement équilibré pour ne pas accumuler de contrainte sur l'ensemble du super-réseau ce qui finirait par engendrer inévitablement la relaxation plastique de l'ensemble de la structure et malheureusement la génération de nouvelles dislocations traversantes.

Chapter 4

Génération et développement des défauts structuraux dans les hétérostructures à base de GaP épitaxiées sur silicium

Sommaire

4.1	Introduction	90
4.2	Importance du début de croissance sur la formation des macles .	91
4.2.1	Influence de la pré-couche de Gallium sur la génération de macles . . .	91
4.2.2	Comparaison entre surface vicinale et nominale sur la génération de macles	93
4.3	Annihilation des parois d'inversion pendant la croissance	97
4.3.1	Description de la démarche et la stratégie employée	97
4.3.2	Effet de la vicinalité sur l'annihilation des parois d'inversion	100
4.3.3	Croissance sur des substrats de vicinalité 6° : effet de la température et des marqueurs	105
4.3.4	Rôle de la température dans le cas d'une croissance sur substrat nominal	112
4.4	Conclusion	114

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la caractérisation structurale des couches de GaP épitaxiées sur silicium (001). La croissance des échantillons a été effectuée par épitaxie par jet moléculaire au laboratoire FOTON à Rennes. Le désaccord paramétrique entre le GaP et le silicium est faible (0.37% à température ambiante et 0.5% à 580 ° C température de croissance.) L'épaisseur critique est estimée entre 50 et 100nm [106], [58]. Pour des épaisseurs de l'ordre de 200nm, on peut avoir une faible densité de dislocations. Par contre, il peut y avoir une forte densité de macles et de parois d'inversion générées dès le début de croissance. Nous commencerons par étudier l'influence de la vicinalité des surfaces de silicium ainsi que des conditions spécifiques du début de croissance de GaP sur la génération de micro-macles dans les couches épitaxiées. En deuxième partie, nous présenterons l'étude effectuée sur l'annihilation

des parois d'inversion pendant la croissance et l'influence des paramètres de croissance sur la fermeture des domaines d'inversion.

4.2 Importance du début de croissance sur la formation des macles

Plusieurs équipes ont montré que la croissance de GaP sur Silicium (001) s'accompagne de la formation de défauts d'empilement et macles [58]. Ils ont attribué l'apparition de macles à l'interface GaP sur silicium à la coalescence des îlots 3D ([61], [62]). Les conditions de croissance (vitesse et température de croissance) peuvent contribuer à la formation de macles [60]. Comme pour GaSb sur Si, la présence des impuretés, contaminants et des rugosités de la surface du substrat contribuent aussi fortement à l'apparition des macles au niveau de l'interface (voir chapitre 2).

Nous nous intéressons d'abord à la réduction de la densité de macles dans des couches minces de GaP épitaxiées sur silicium. Cette étude vient en continuité des travaux récemment publiés par nos collègues du laboratoire FOTON de Rennes [107], [108], [109].

Nous montrerons dans cette partie l'importance d'optimiser le début de croissance pour limiter (voir éviter) la génération des macles.

Nous avons notamment étudié l'influence de la couverture initiale du silicium par le Gallium. Au départ l'étude de la couverture initiale de la surface de Si avait pour objectif l'élimination des domaines d'inversion. En effet, les domaines sont censés être évités dans le cas d'une couverture homogène et en présence de marches bi-atomiques (vicinalité de 6°).

4.2.1 Influence de la pré-couche de Gallium sur la génération de macles

Pour étudier l'influence sur le micro-maclage du taux de couverture en gallium du substrat en tout début de croissance, nous avons réalisé plusieurs échantillons de GaP. Tout d'abord les substrats de silicium ont été préparés de la manière suivante: d'abord une désoxydation HF(1%) pendant 90s pour enlever l'oxyde natif. La surface de silicium est ensuite traitée à l'ozone sous atmosphère UV/O_3 pendant 10 minutes suivi d'un traitement par HF(1%) pendant 90s pour enlever les contaminants organiques. Le substrat est alors recuit in-situ à 800°C pendant 10 minutes. On baisse ensuite la température jusqu'à atteindre la température de croissance.

L'épitaxie commence par une croissance couche par couche dite "MEE" (Molecular enhanced epitaxy). Le principe de la croissance MEE est d'alterner le dépôt d'une monocouche de Gallium puis d'une monocouche de Phosphore, cela jusqu'à atteindre l'épaisseur souhaitée. Dans notre cas, nous avons visé une épaisseur de 40 monocouches de GaP ($\sim 10\text{nm}$) à 350°C avec une vitesse 0.2 monocouche/s. On dépose ensuite 35nm de GaP par MBE à 500°C avec un rapport V/III=1.2 et une vitesse de croissance de 0.2 monocouche/s.

Afin d'étudier l'influence du taux de couverture en Gallium du substrat silicium sur la formation des macles, nous avons réalisé trois échantillons (S1330, S1480 et S1475) avec des taux de couverture différents (1 et 0.75 monocouche de Gallium): le reste de la croissance étant identique pour les trois échantillons. Nous avons voulu également comprendre le rôle de la vicinalité du substrat sur le maclage, nous avons donc utilisé des substrats nominaux et vicinaux (désorientation de 6° autour de $[110]$).

La figure 4.1 montre un tableau comparatif des trois structures étudiées. La composition est équivalente pour les 3 structures. La différence réside soit sur le taux de couverture initial en gallium soit sur la vicinalité du substrat de silicium utilisé.

Echantillons	Taux de couverture initial en Gallium	Vicinalité des substrats de silicium utilisés	Composition des 3 échantillons
S1330	1 monocouche	6°	- MEE: 40 monocouches de GaP à 350°C. - MBE: 35 nm de GaP à 500°C avec un rapport V/III=1.2 et un vitesse de croissance de 0.2 monocouche/s
S1480	0.75 monocouche	6°	
S1475	0.75 monocouche	Substrat nominal (0°)	

Figure 4.1: Tableau récapitulatif de la composition des trois structures utilisées dans cette partie.

Nous comparerons d'abord la densité de macles générées pour S1330 et S1480 afin de révéler l'influence du taux de couverture initial en gallium du substrat de silicium sur la formation des macles.

La figure 4.2 présente une image STEM-BF de la structure S1330. Dans cette figure, On remarque la présence d'une forte densité de macles.

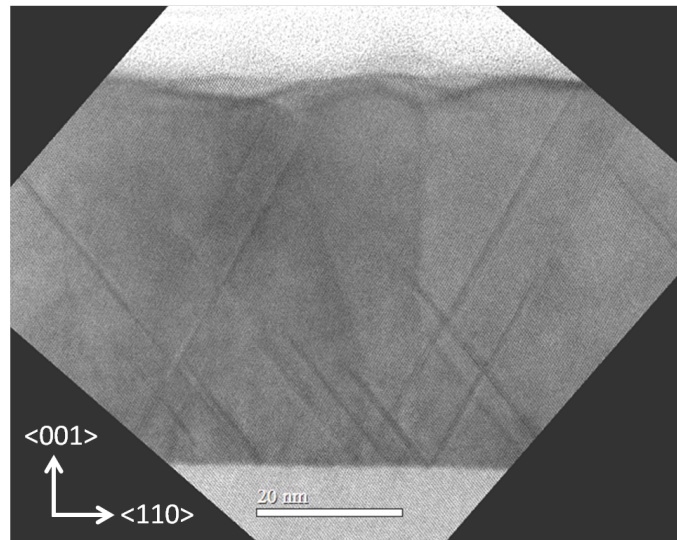


Figure 4.2: Image STEM-BF de l'échantillon S1330 montrant une forte densité de macles dans les deux plans $\{111\}$ normaux à l'axe de zone de la lame mince.

A l'aide des images STEM-BF, on a déterminé la densité de macles ainsi que la distance moyenne entre macles, leurs largeurs et le pourcentage du volume maculé. La densité de macles dans l'échantillon S1330 est de 100 micro-macles/ μm . Le pourcentage du volume maculé par rapport au volume total est de 20% (On mesure le rapport de la largeur des macles par rapport à la largeur du cristal non maculé en moyennant sur plusieurs zones). La distance moyenne entre macles est de 18nm avec une largeur moyenne de macles de 4nm. Cette mesure nous permettra de comparer l'évolution de la densité de macles en fonction des modifications des conditions de croissance. Il faut noter qu'on mesure la densité de macles en moyennant dans plusieurs zones pour les deux directions perpendiculaires et parallèles aux terrasses.

L'échantillon S1480, équivalent au S1330 en composition, diffère de ce dernier uniquement sur la quantité de Gallium déposée au premier stade MEE de croissance: 0.75 monocouches (Mc) pour S1480 contre 1 Mc pour S1330 (voir figure 4.1). La figure 4.3 montre une image STEM-BF de l'échantillon S1480.

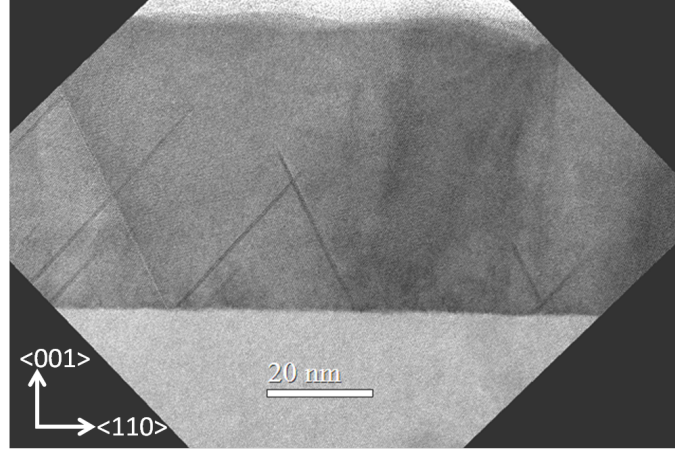


Figure 4.3: Image STEM-BF de l'échantillon S1480 réalisé avec une couverture initiale en gallium sur le substrat correspondant à 0.75 monocouches montrant une faible densité de macles et une amélioration de la qualité cristalline par rapport à la structure S1330.

On remarque que l'on a amélioré la qualité cristalline de la structure S1480 en diminuant notablement la densité de macles. La densité de macles est de 50 micro-macles/ μm avec 5.6% de volume maclé (par rapport au volume total). La largeur moyenne des macles dans cette structure est de 1nm.

Donc nous avons réussi à réduire le volume maclé de 75% en modifiant uniquement le taux de couverture initial en gallium de la surface du substrat. L'optimisation des conditions initiales de croissance permet donc de réduire la formation des macles.

Après optimisation de la couverture initiale en gallium sur un substrat vicinal, nous avons réalisé la même épitaxie sur un substrat nominal afin de comprendre le rôle de la vicinalité (et donc des marches) sur l'apparition des macles.

4.2.2 Comparaison entre surface vicinale et nominale sur la génération de macles

Nous avons réalisée la même structure que S1480 (c'est à dire avec un taux de couverture optimal en gallium de 0.75 Mc) mais sur substrat nominal (001), appelée S1475 (voir figure4.1). L'objectif est de comparer un possible effet de la vicinalité sur la formation des macles à l'interface GaP/Si. La figure 4.4 montre une image STEM-BF de la structure S1475 épitaxiée sur substrat de silicium nominal.

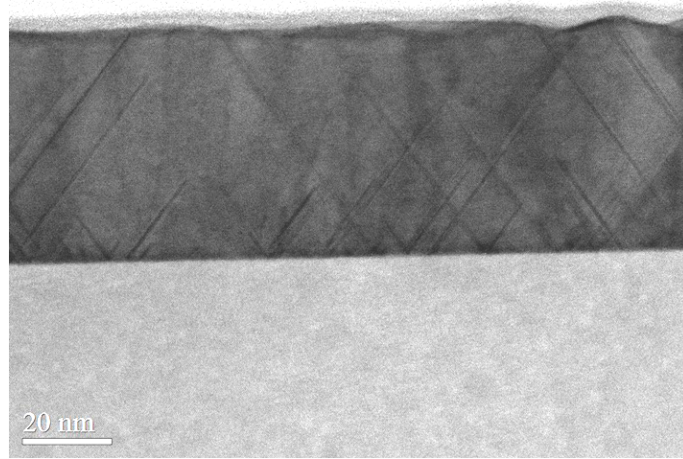
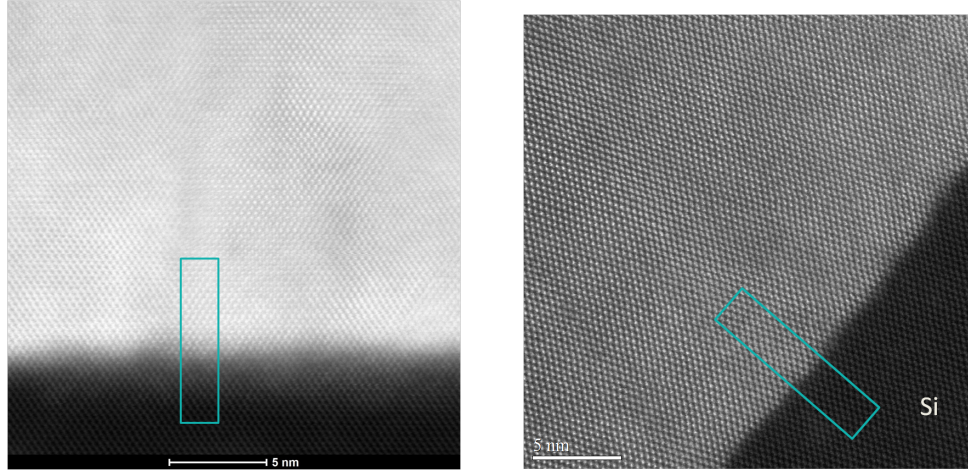


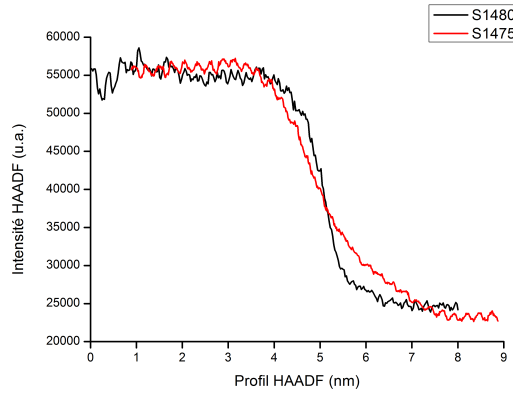
Figure 4.4: Image STEM-BF de la structure S1475 épitaxiée sur surface nominale.

La densité de micro-macles est plus élevée ($75 \text{ micro-macles}/\mu\text{m}$) avec une largeur moyenne de 1nm. Dans cette structure S1475, on a une augmentation de 50% de volume maclé par rapport à la même croissance réalisée sur substrat vicinal(S1480). Pour comprendre l'origine de l'augmentation de la densité de macles, nous avons comparé la structure atomique des deux interfaces pour S1475 et S1480(croissance de GaP sur surface nominale et sur surface vicinale), toutes les deux réalisées avec une couverture initiale en gallium correspondant à 0.75 monocouche. La figure 4.5 montre des images HRSTEM de l'interface GaP sur silicium nominal (S1475) et vicinal de 6° (S1480) ainsi que des profils d'intensités HAADF correspondants. La surface de silicium (001) vicinale est désorientée de 6° autour de la direction [110].



(a) S1475: substrat nominal

(b) S1480: substrat vicinal



(c)

Figure 4.5: Caractérisations STEM-HAADF de l'interface GaP sur Si. (a) Croissance sur substrat nominal (b) Croissance sur surface vicinale 6° (c) Profils d'intensités HAADF correspondant normaux à l'interface, montrant que l'interface est plus abrupte lors d'une croissance vicinale.

On remarque que pour la structure sur substrat nominal (S1475), l'interface n'est pas abrupte probablement du fait d'une forte rugosité de la surface du substrat. Pour la croissance sur substrat vicinal (S1480), on distingue des marches individuelles avec une interface abrupte. A l'aide des profils d'intensités HAADF (figure 4.5(c)), l'interface est définie sur une épaisseur d'environ 2.5 nm pour la croissance sur substrat nominal (courbe rouge) alors qu'elle est bien plus abrupte ($< 1\text{ nm}$) lorsque la croissance est réalisée sur surface vicinale (courbe noire).

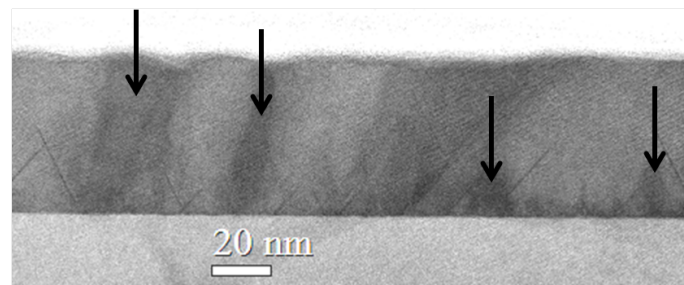
On sait que le traitement de surface du substrat nominal n'a pas été optimisé par rapport à celui fait sur la surface du substrat vicinal. L'état de surface du substrat est certainement un paramètre crucial pour réduire la densité de macles. On ne peut donc pas comparer directement l'effet de la vicinalité sur la génération des macles puisque la préparation de surface de silicium n'a pas été aussi bien optimisée pour les deux substrats.

Nous avons montré que le contrôle du taux de couverture en gallium sur la surface de silicium est essentiel pour éviter (ou au moins fortement limiter) la formation de micro-macles.

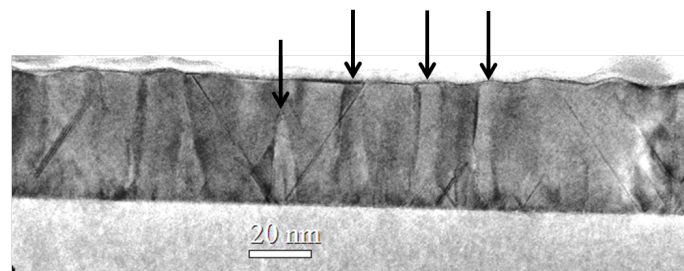
Dans ces conditions, il apparaît que les hétéro-interfaces GaP/Si sont mieux reconstruites dans le cas d'une croissance sur surface vicinale 6° , par comparaison à une croissance sur surface Si(001) nominale. Cependant nous n'avons jamais réussi à mettre en évidence la formation d'un réseau de double-marche de silicium à l'interface, une des conditions nécessaires pour éviter complètement la génération de domaines d'inversion (une seconde condition serait de réaliser une couverture de gallium sur toute la surface du substrat).

La figure 4.6 montre des parois d'inversion s'étendant dans l'échantillon S1480 épitaxié sur surface vicinale (figure 4.6.a) et dans l'échantillon S1475 sur surface nominale (figure 4.6.b). Le taux de couverture initial en gallium était de 0.75 monocouches dans les deux structures.

Nous avons aussi remarqué que, quelques soit la vicinalité, les domaines et parois d'inversion créent une rugosité au niveau de la surface des échantillons.



(a)



(b)

Figure 4.6: Images TEM et STEM montrant des parois sur des substrat vicinal et nominal
(a) Image STEM-BF de la croissance sur substrat vicinal avec des domaines qui s'annihilent à 20nm de l'interface et des domaines qui traversent toute la structure (indiqué par des flèches)
(b) Image TEM de la croissance sur substrat nominal avec des domaines traversant toute la structure (indiqués par des flèches).

Nous nous intéresserons dans le reste du chapitre à l'annihilation des parois d'inversion pendant la croissance en étudiant l'influence de différents paramètres de croissance (température, vicinalité,...). Cette étude vient dans la continuité des travaux de recherche de nos collaborateurs au laboratoire FOTON-Rennes sur l'étude de la formation et de l'évolution des domaines d'inversion dans les structures de GaP épitaxiées sur silicium (001) ([110], [111]).

4.3 Annihilation des parois d'inversion pendant la croissance

4.3.1 Description de la démarche et la stratégie employée

Les parois et domaines d'inversion résultent de la croissance d'un matériau polaire (GaP) sur un matériau non polaire (Si). Ils sont attribués à une couverture mixte et/ou des monomarches dans les substrats de silicium. Pour supprimer la nucléation des parois d'inversion, il faut maîtriser le début de croissance de GaP sur silicium. L'objectif est d'avoir une monocouverture de la surface du substrat du silicium. Cette tâche semble difficile à maîtriser et on obtient toujours une couverture mixte.

Une paroi d'inversion sépare deux domaines. Un domaine d'inversion peut être vu comme une rotation de 90° de la structure cristalline autour de l'axe de croissance $[001]$. Il peut être vu également comme une translation d'un quart de maille dans la direction $\{111\}$ (soit $\frac{a}{4}[111]$). On peut avoir des domaines plus ou moins larges. Pendant la croissance, il est possible qu'un domaine recouvre son domaine voisin. Cet effet permet de bloquer la propagation des domaines d'inversion et les parois qui les délimitent se referment (voir figure 4.7). Ces domaines seront enterrés. Nous allons voir qu'il est possible de supprimer les domaines d'inversion, en les bloquant le plus proche possible de l'hétéro-interface GaP/Si.

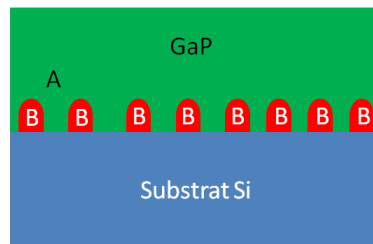


Figure 4.7: Schéma de principe illustrant deux domaines A et B pour la croissance de GaP sur silicium. La croissance du domaine A favorisée permet de recouvrir les domaines B.

Dans la communauté scientifique, pour simplifier le discours, on parle souvent de recombinaison des parois d'inversion. Il faut noter que la recombinaison des parois n'est pas équivalente à la recombinaison parfois observée entre dislocations. Les parois d'inversion sont des défauts planaires qui ne "bougent" pas après la croissance. Cette "entité" topologique peut se refermer en favorisant la croissance d'un domaine par rapport à l'autre. Nous nous intéresserons dans cette partie à l'annihilation des parois d'inversion pendant la croissance en cherchant à bloquer les domaines d'inversion le plus proche possible de l'hétéro-interface. La vicinalité ainsi que la température [70] jouent un rôle important pour l'annihilation des parois pendant la croissance. Nous étudierons l'impact de ses paramètres sur la fermeture des domaines d'inversion.

Pour cette étude un premier échantillon de référence (S1477) a été réalisé et étudié en détail. Son architecture, présentée en figure 4.8, s'inspire des résultats déjà obtenus par ailleurs, soit par le groupe d'épitaxie de FOTON, à l'INSA de Rennes ([110], [111]), soit d'autres groupes travaillant sur ce sujet ([70] [74]).

Dans le reste du chapitre, nous chercherons à comprendre les effets (et l'influence) des différents paramètres (vicinalité, température de croissance, présence de couches d'alliages) sur la formation et l'évolution des domaines d'inversion pendant la croissance.

L'échantillon référence (S1477) comporte 4 couches de GaP de 50nm d'épaisseur épitaxiées à 4 températures différentes. Pour différencier ces 4 couches, nous avons introduit des marqueurs AlGaP (voir figure 4.8). Le rôle initial de ces marqueurs était donc de faciliter l'identification

des 4 couches pour les observations en microscopie électronique en transmission. La croissance a été effectuée sur substrat de silicium de vicinalité 6° (suivant [110]) en commençant par une étape MEE (10nm à 350°C avec 0.75 monocouche de gallium comme couverture initiale du substrat) puis MBE. Le temps d'arrêt de croissance en passant du mode MEE à MBE est de 5 minutes. Pour la partie de l'échantillon réalisée en croissance MBE, le rapport V/III est de 1.2. Il faut noter qu'à chaque montée de température pendant la croissance par MBE, le temps d'arrêt de croissance est de 70 s. La vitesse de croissance en MEE pour le buffer à 350°C de GaP est de 0.1Mc/s et la vitesse de croissance en MBE pour le reste de la structure est de 0.2Mc/s.

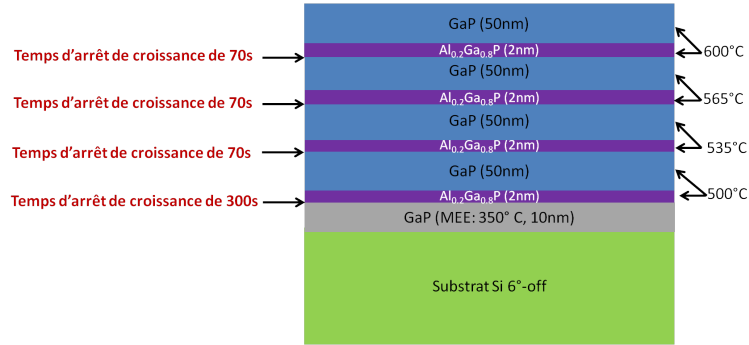
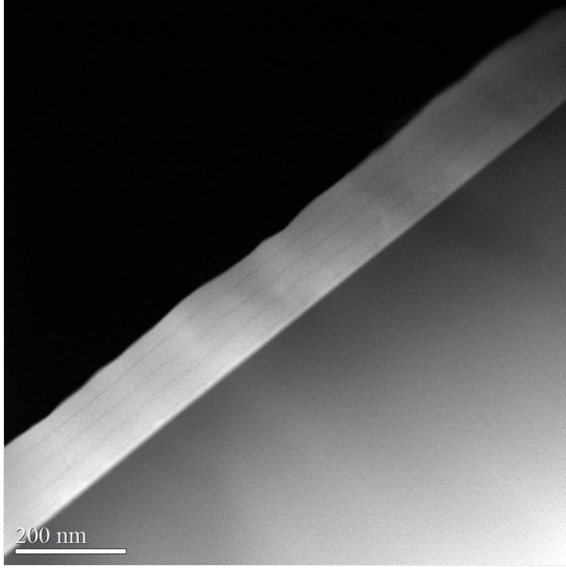


Figure 4.8: Schéma illustrant la composition de la structure référence S1477 épitaxiée sur surface de silicium de vicinalité 6° .

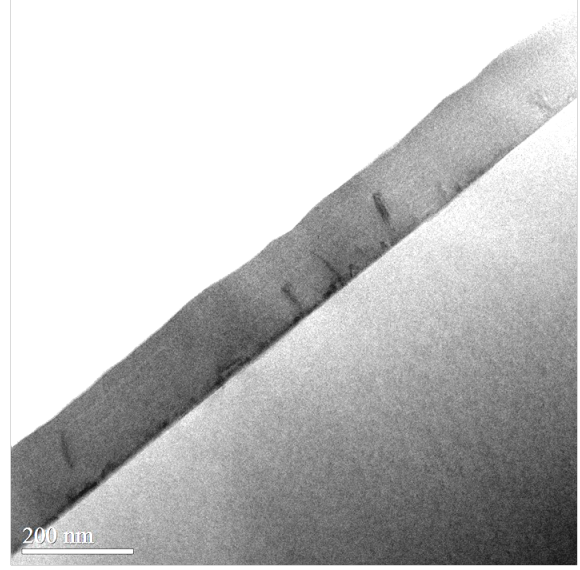
Nous avons utilisé différents modes d'imagerie en microscopie électronique en transmission (TEM) et en transmission à balayage (STEM) pour étudier l'annihilation des parois d'inversion. Pour l'ensemble des échantillons étudiés, on présente d'abord une image STEM-HAADF. Cette technique d'imagerie, appelée également image en contraste de Z, permet d'avoir un contraste lié à la composition chimique de chaque couche épitaxiée. L'intensité HAADF est proportionnelle à la somme des carrés des numéros atomiques des éléments présents dans les couches (rapporté à un même volume). Dans notre cas, les marqueurs AlGaP apparaissent alors avec un contraste plus sombre par comparaison aux couches GaP.

Pour l'étude et l'identification des parois et domaines d'inversion, on utilise les techniques d'imagerie suivantes: STEM-BF, TEM champ clair, TEM en deux ondes et le TEM en condition de faisceau faible.

Les figures 4.9 et 4.10 montrent des images STEM et TEM de la structure S1477 référence.



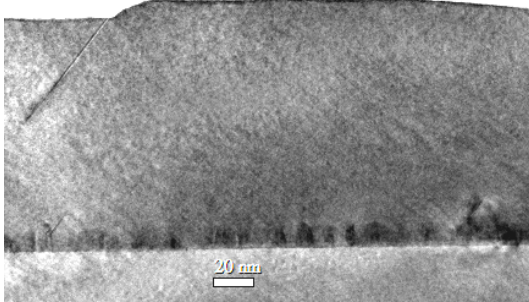
(a) STEM-HAADF



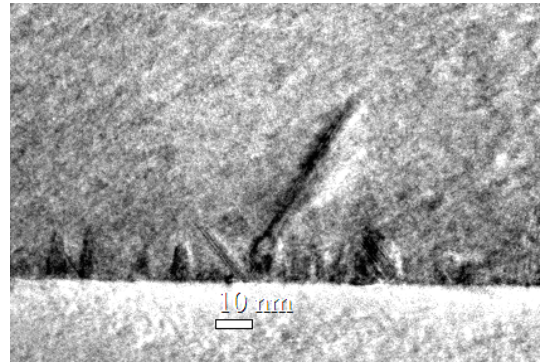
(b) STEM-BF

Figure 4.9: Images STEM de la structure S1477 présentant une faible rugosité avec une grande partie des parois d'inversion bloquées au niveau du premier marqueur AlGaP.

Comme le montre la figure 4.10, l'imagerie en TEM permet d'identifier facilement les domaines d'inversion. Par contre, il est plus aisé d'observer les marqueurs en mode STEM-HAADF. La combinaison des deux méthodes d'observation permet de mettre en évidence la corrélation entre marqueurs et domaines d'inversion.



(a)



(b)

Figure 4.10: Images TEM de la structure S1477 montrant la fermeture de la majorité des parois d'inversion à environ 15nm de l'interface.

On remarque que la plupart des domaines d'inversion se ferment au niveau du premier marqueur AlGaP. La densité des domaines d'inversion est de $10 \text{ domaines}/\mu\text{m}$ seulement à 15nm de l'interface avec des domaines de petite taille. Cette densité diminue ensuite à $3 \text{ domaines}/\mu\text{m}$ au niveau du deuxième marqueur pour atteindre seulement $1 \text{ domaines}/\mu\text{m}$ au niveau de la surface de l'échantillon. Cet échantillon présente donc une bonne qualité cristalline car les domaines ont des largeurs de l'ordre du micron au niveau de la surface de l'échantillon. Plusieurs paramètres peuvent contribuer à cette recombinaison des parois pendant la croissance.

Nous nous intéresserons maintenant à comprendre les contributions de la vicinalité, des changements de température et de l'insertion des marqueurs AlGaP sur le blocage de la plupart des domaines à proximité de l'hétéro-interface. Cet échantillon S1477 va nous servir de référence pour le reste de l'étude.

Dans la suite, nous modifierons un seul paramètre de croissance par rapport à la structure référence (température, vicinalité et marqueurs) en gardant toujours la même séquence MEE ainsi que les mêmes temps d'arrêt entre les différentes couches de GaP. La figure 4.11 montre un tableau récapitulatif des différents structures étudiées et la différence par rapport à la structure référence S1477.

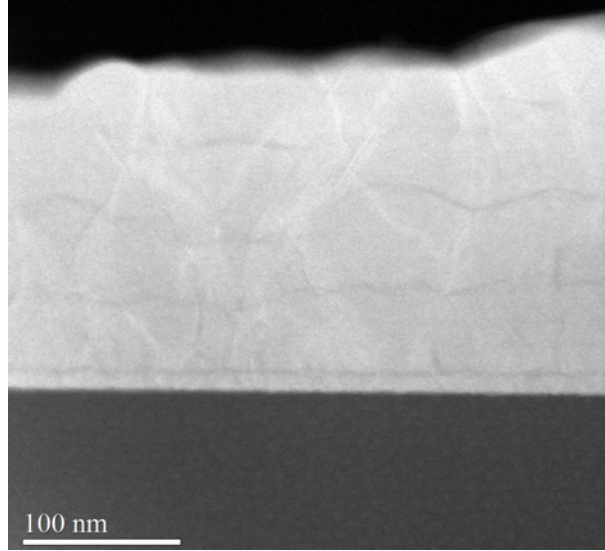
Paramètre de croissance étudié	Echantillons	Différence par rapport à la structure référence S1477
Vicinalité de la surface du substrat	S1690	-Croissance sur substrat de silicium de vicinalité 4°.
	S1689	-Croissance sur substrat de silicium de vicinalité 2°.
	S1632	-Croissance sur surface de silicium (001) nominale.
Nature des Marqueurs	S1704	-Croissance sans marqueurs.
	S1671	-Croissance avec marqueurs GaAsP.
Température de croissance	S1722	-Une seule température de croissance utilisée pour la partie MBE: 600°C.
	S1723	-Une seule température de croissance utilisée pour la partie MBE: 500°C.
	S1688	-Croissance sur surface de silicium (001) nominale. -Une seule température de croissance utilisée pour la partie MBE: 500°C.

Figure 4.11: Tableau récapitulatif des échantillons utilisés pour l'étude de l'annihilation des parois et des domaines d'inversion.

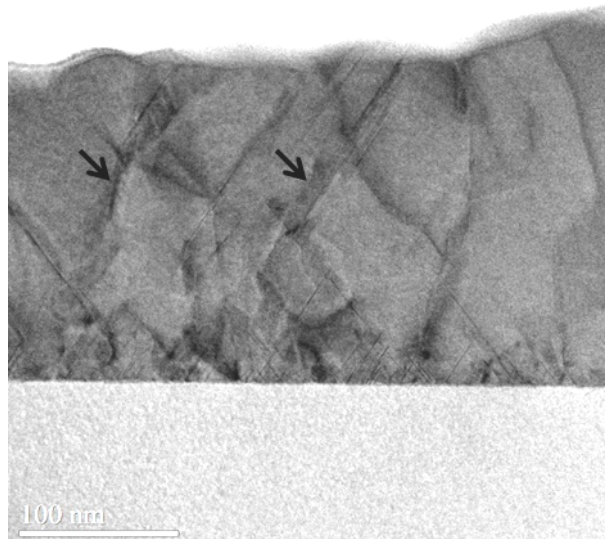
4.3.2 Effet de la vicinalité sur l'annihilation des parois d'inversion

Dans cette partie, nous comparerons la fermeture des domaines d'inversion (et donc l'annihilation des parois) dans l'échantillon référence (S1477) par rapport à 3 structures équivalentes épitaxiées sur des substrats de silicium(001) de différentes vicinalités (voir figure 4.11). Dans cette étude on veut répondre à deux questions. La densité des domaines d'inversion observée en début de croissance dépend-elle de la vicinalité du substrat? Et quelle est l'influence de la vicinalité sur l'évolution des domaines d'inversion et donc la densité de parois au cours de la croissance?

La figure 4.12 montre des images STEM de la structure S1690 épitaxiée sur silicium (001) de vicinalité 4° (suivant [110]). La plupart des parois traversent toute la structure avec une densité de 10 *parois*/ μm au niveau de la surface de l'échantillon (dix fois plus que la structure référence S1477). Une forte rugosité est associée à la présence de ces parois d'inversion, rugosité observée en surface de l'échantillon mais également au niveau des différents marqueurs.



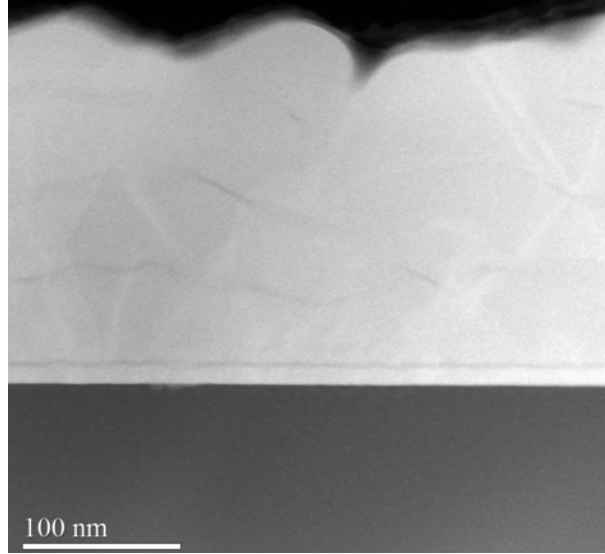
(a) STEM-HAADF



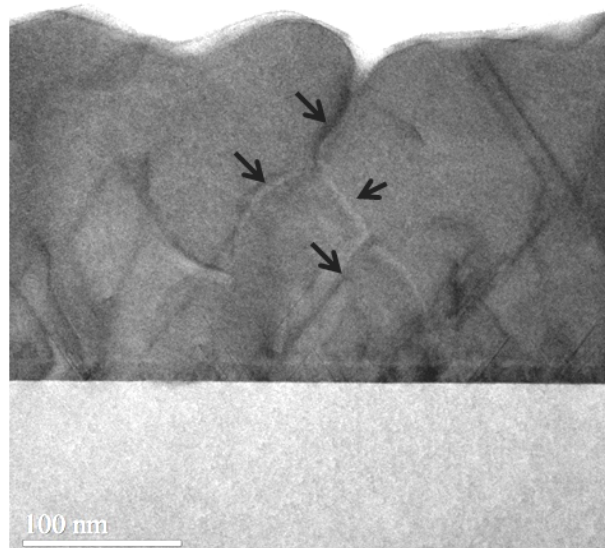
(b) STEM-BF

Figure 4.12: Images STEM de l'échantillon S1690 épitaxié sur substrat de vicinalité 4° . On observe une forte rugosité au niveau des marqueurs comme à la surface de l'échantillon. Les flèches en (b) indiquent quelques parois d'inversion traversant toute la structure.

La deuxième structure S1689 a été épitaxiée sur substrat de Si(001) de vicinalité 2° (suivant [110]). La figure 4.13 montre des images STEM de cet échantillon S1689. Comme pour la croissance sur substrat de vicinalité 4° , on n'observe pas la fermeture des domaines d'inversion pendant la croissance. La forte densité de parois, $14 \text{ parois}/\mu\text{m}$ au niveau de la surface de l'échantillon, est associée à une forte rugosité, comme déjà observée pour l'échantillon S1690 épitaxié sur le substrat de vicinalité 4° . La densité des parois est donc très forte sur des substrats de vicinalité 2° et 4° . La distance entre parois n'est pas régulière. Du fait de la forte densité de défauts comme les micro-macles à proximité de l'interface, nous n'avons pas pu déterminer une distance moyenne entre parois (et donc estimer une largeur de domaines), cela pour les deux échantillons.



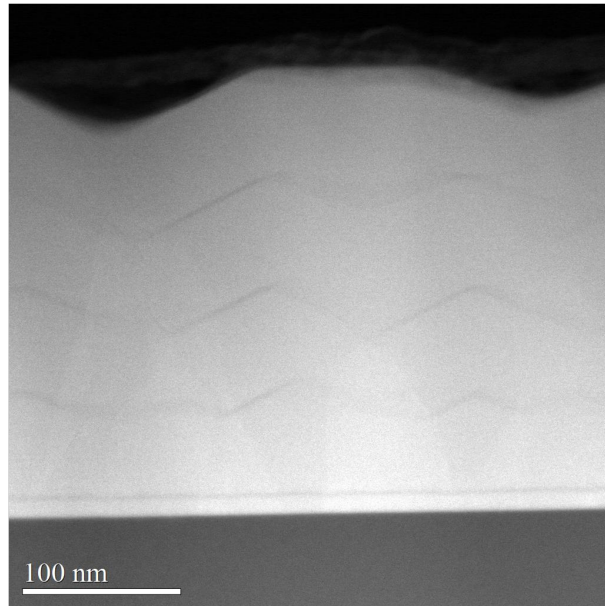
(a) STEM-HAADF



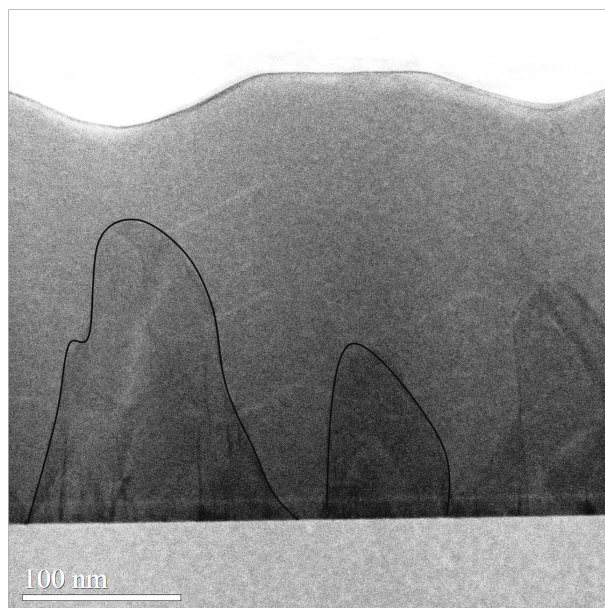
(b) STEM-BF

Figure 4.13: Images STEM de l'échantillon S1689 épitaxié sur substrat de vicinalité 2° avec une forte densité de parois qui traversent toute la structure impliquant une forte rugosité. Les flèches indiquent des parois d'inversion qui se croisent sans s'annihiler (on n'a pas de fermeture des domaines d'inversion).

Nous avons aussi comparé la structure référence S1477 à une structure équivalente épitaxiée sur substrat de Si nominal (appelée S1632). Les figures 4.14 et 4.15 montrent des images STEM/TEM de l'échantillon S1632 (substrat nominal). On remarque que les domaines d'inversion se ferment contrairement aux observations faites sur les deux échantillons épitaxiés sur des substrats de silicium de 2° et 4° de vicinalité (S1690 et S1689). L'image TEM en deux ondes 004 de la figure 4.15 montre des domaines d'inversion de tailles très variables.



(a) STEM-HAADF



(b) STEM-BF

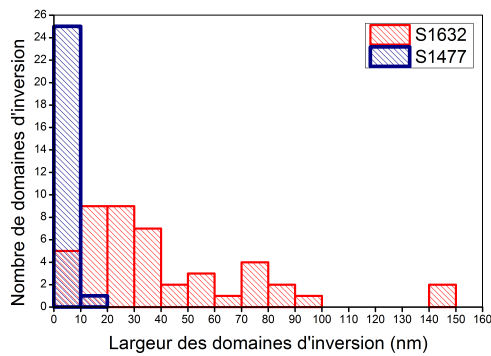
Figure 4.14: Images STEM de la structure S1632 sur substrat de silicium nominal montrant une forte rugosité, au niveau de la surface de l'échantillon comme au niveau des 2ème, 3ème et 4ème marqueurs. On observe la fermeture des domaines dans les différentes strates de la croissance.



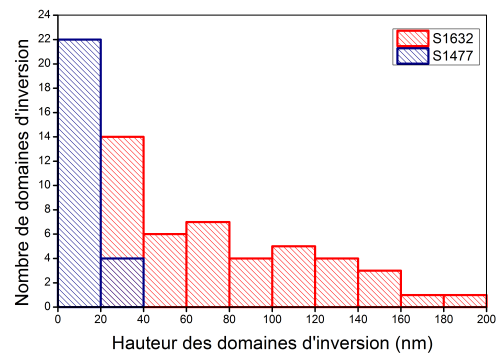
Figure 4.15: Images TEM deux ondes 004 champ sombre de la structure épitaxiée sur substrat de silicium nominal montrant la fermeture des domaines d'inversion à différentes étapes de la croissance (entre le premier et le quatrième marqueur).

Les domaines d'inversion semblent donc mieux se recombinaient dans les 2 extrêmes: sur surface nominale (échantillon S1632) et sur surface à forte vicinalité (échantillon de référence S1477). Nous nous sommes intéressés aux caractéristiques morphologiques des domaines dans ces deux structures.

La figure 4.16 représente le nombre de domaines d'inversion en fonction de leur largeur et de leur hauteur pour S1632 (croissance sur surface (001) nominale) et S1477 (croissance sur surface vicinale 6°).



(a) Distribution de domaines d'inversions en fonction de leur largeur pour S1632 et S1477



(b) Distribution de domaines d'inversions en fonction de leur hauteur pour S1632 et S1477

Figure 4.16: Comparaison de la largeur et de la hauteur des domaines d'inversion pour S1632 (croissance sur surface nominale) et S1477 (croissance sur surface vicinale 6°). Les mesures sont faites sur plusieurs zones minces observables, correspondant à environ $4 \mu\text{m}$ de longueur cumulée.

La distribution de taille des domaines d'inversion diffère beaucoup entre l'échantillon épitaxié sur surface vicinale (S1477) et l'échantillon épitaxié sur surface nominale (S1632). La largeur

moyenne des domaines d'inversion pour l'échantillon épitaxié sur surface vicinale est de 8nm, alors qu'il atteint près de 60nm pour l'échantillon épitaxié sur surface nominale. A l'évidence, les nombreuses marches en surface du substrat vicinal limite l'extension latérale des domaines. Il est difficile de dire si la couverture initiale par l'équivalent de 0.75 mono-couche de gallium réussit à favoriser un seul des deux variants. L'emploi d'un substrat vicinal de 6° de désorientation est sensé favoriser la formation de double marches ($\frac{a}{2}$) et ainsi éviter la formation de domaines d'inversion. Il est clair que nous ne sommes pas arrivés à la situation idéale de contrôler la formation d'un seul variant pour toute la couche de GaP et qu'il existe des domaines d'inversion. Cependant la largeur très faible des domaines dans le cas d'une croissance sur substrat vicinal fait qu'ils se referment finalement très rapidement (leur hauteur moyenne est de 16nm), comme schématisé figure 4.7.

Pour une croissance identique réalisée sur substrat silicium (001) nominal, on voit la coexistence de domaines d'inversion bien plus larges. Cette grande dimension latérale est très certainement associée à une faible densité de marches à la surface du substrat. Ces marches monoatomiques ($\frac{a}{4}$) peuvent elles-mêmes être la source de la formation de domaines d'inversion. Ceci dit, on observe quand même la fermeture de tous ces domaines d'inversion après environ 90nm de croissance. Une très forte rugosité de la surface de l'échantillon, corrélée à quelques très larges domaines d'inversion, subsiste tout de même jusqu'en surface. Dans le même contexte, Takagi et al. [63] ont montré que l'épaisseur du matériau nécessaire à la fermeture des domaines d'inversion pendant la croissance augmente avec l'augmentation de la densité de parois générés à l'interface GaP sur silicium.

La situation est moins claire pour les croissances réalisées sur surface vicinale de désorientation 2° et 4° , où de nombreux domaines débouchent en surface. La distance entre parois et la taille des domaines varient beaucoup. Cela peut être dû à des largeurs de terrasses aléatoirement distribuées pour les deux surfaces de vicinalité 2° et 4° .

On observe pour ces croissances qu'il existe une forte densité de micro-macles, il est possible que ces défauts structuraux bloquent le mécanisme de fermeture des domaines en protégeant le variant minoritaire. Il faut d'ailleurs noter que les conditions de croissance (comme l'ajustement de la couverture initiale de gallium) n'ont pas été ajustées pour ces croissances sur surfaces vicinales 2° et 4° , comme cela a été le cas pour les croissances sur surface vicinale 6° et sur surface nominale.

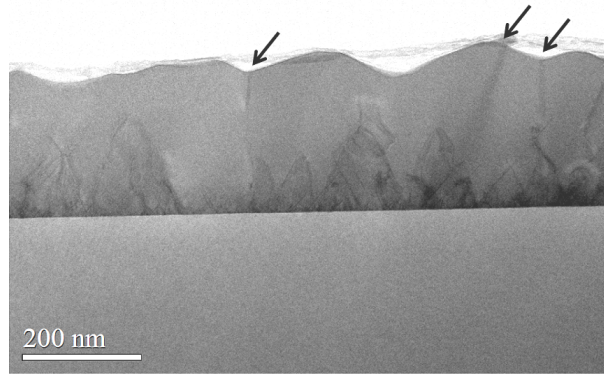
Dans la suite du chapitre nous allons plus spécifiquement étudier l'effet de la température de croissance ainsi que le rôle des fines couches contraintes insérées dans la structure (et initialement utilisées comme marqueurs) sur la formation et l'évolution des domaines et des parois d'inversion.

4.3.3 Croissance sur des substrats de vicinalité 6° : effet de la température et des marqueurs

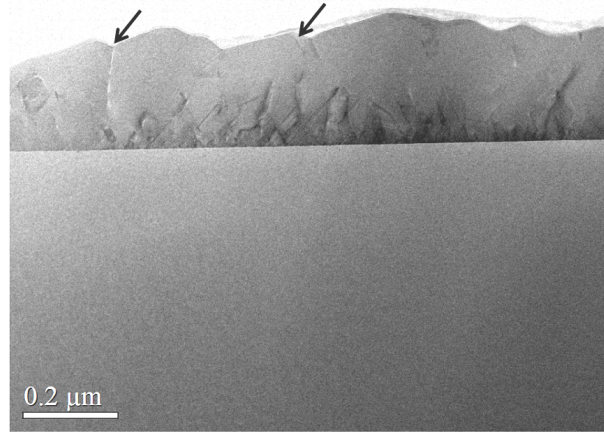
Influence des marqueurs sur la fermeture des domaines d'inversion et l'annihilation des parois d'inversion

Dans la structure de référence (S1477), le but initial des marqueurs d'AlGaP était de pouvoir facilement identifier les couches de GaP épitaxiées à différentes températures. Nous avons observé que la recombinaison des domaines semblait être localisée au voisinage proche des marqueurs (surtout le premier). Pour vérifier un possible effet de ces marqueurs sur l'annihilation des parois (et donc la fermeture des domaines d'inversion), nous avons épitaxié une structure équivalente à l'échantillon référence (appelée S1704 voir figure 4.11) mais cette fois sans marqueurs (même températures, même vicinalité et même temps d'arrêt de croissance entre les

quatre couches de GaP que pour la structure de référence). La figure 4.17 montre des images STEM-BF de cette structure S1704 réalisée sans marqueur.



(a)



(b)

Figure 4.17: Images STEM-BF de la structure S1704 sans marqueur présentant une forte rugosité avec de nombreuses parois émergeant en surface de la structure (indiquées par des flèches).

Nous observons pour cette structure S1704 sans marqueur une fermeture beaucoup plus lente des domaines d'inversion. Après 100nm de croissance, la densité de parois est encore 28 parois/ μm ce qui est cinq fois plus élevé que pour la structure référence S1477. Nous rappelons que la seule différence entre cette structure S1704 et l'échantillon de référence est l'absence des couches marqueurs. Les mêmes arrêts de croissance (liés aux changements de température) ont été conservés pour les deux échantillons (voir figure 4.8). Il semblerait donc qu'il y ait bien un effet des marqueurs sur l'évolution des domaines d'inversion au cours de la croissance. L'emploi de fines couches contraintes AlGaP semble favoriser la fermeture des domaines d'inversion et diminuer notablement au final la densité de parois émergeant en surface.

Nous avons également épitaxié une structure (appelée S1671) avec des marqueurs $GaAs_{0.2}P$. La figure 4.18 montre des images STEM-BF de la structure S1671 avec marqueur $GaAs_{0.2}P$. Il faut rappeler que toutes les conditions de croissance sont équivalentes à la structure référence (voir figure 4.8). La seule différence est le changement de la composition des marqueurs. Le désaccord paramétrique entre cet alliage $GaAs_{0.2}P_{0.8}$ et GaP est de 0.74% alors qu'il est de 0.04% entre

$Al_{0.2}Ga_{0.8}P$ et GaP. Le substrat de silicium utilisé possède toujours une désorientation de 6° selon la direction $[110]$.

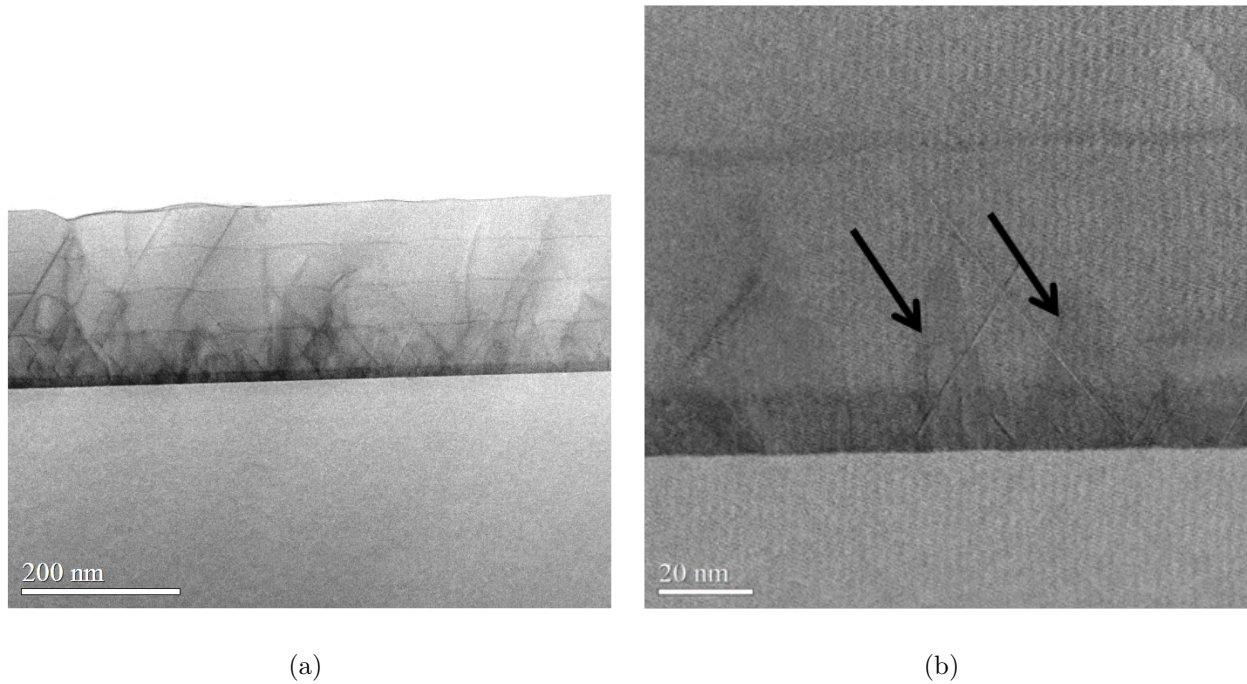


Figure 4.18: Images STEM-BF de la structure avec marqueurs GaAsP montrant la fermeture des domaines d'inversion(indiqué par des flèches).

On remarque qu'une grande partie des domaines d'inversion se referment à 15 nm de l'interface. En changeant la composition des couches marqueurs, nous avons montré que ces fines couches d'alliage ternaire participent bien à la fermeture des domaines d'inversion, et à l'annihilation des parois pendant la croissance. Cet effet peut trouver son origine dans la contrainte locale appliquée sur les parois, mais également sur la constitution des parois d'inversion aux niveaux des couches d'alliages. En tout état de cause, l'insertion de fines couches contraintes d'alliage ternaire (AlGaP comme GaAsP) dans la structure épitaxiée favorise la fermeture des domaines d'inversion.

La densité des parois émergeant à la surface des échantillons est de 6 *parois*/ μm pour la structure sans marqueur (S1704) alors qu'elle descend à 3 *parois*/ μm pour la structure réalisée avec marqueurs GaAsP (échantillon S1671) et à 1 *parois*/ μm pour la structure référence S1477 réalisée avec des marqueurs AlGaP.

La figure 4.19 montre l'observation en STEM-HAADF de la structure S1671. La composition nominale des fines couches contraintes utilisées comme marqueur est $GaAs_{0.2}P_{0.8}$. Le profil HAADF réalisé à travers toute la structure épitaxiée (figure 4.18 (a)), ainsi que la réalisation de pointés EDX, nous ont montré qu'il existait une contamination par l'arsenic des différentes couches de GaP constituant cette structure (S1671). Cette contamination est sans doute attribuable à une fuite de la cellule d'arsenic pendant toute l'épitaxie, et elle est particulièrement importante au niveau de la croissance de la première couche de GaP réalisée par MEE, mode de croissance lent (et donc susceptible d'incorporer beaucoup d'arsenic). Cet accident de croissance peut être le responsable de la forte densité de macles observée en modifiant la couverture initiale de la surface du substrat(voir fig 4.19 (b)). Cette fuite d'arsenic n'a pas empêché la fermeture des domaines d'inversion au niveau du premier marqueur.

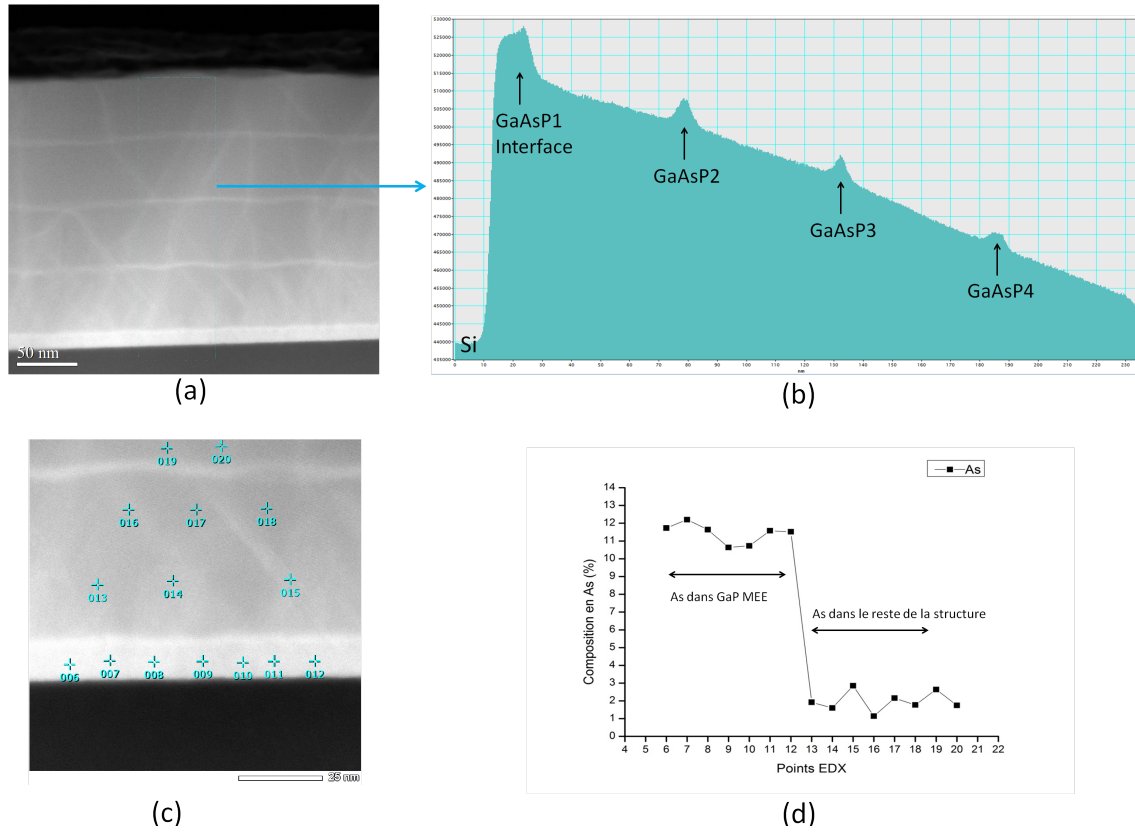


Figure 4.19: Image STEM-HAADF de la structure S1671 comportant 4 couches contraintes $GaAs_{0.2}P_{0.8}$ de 2nm d'épaisseur chacune (a). Le profil HAADF (b) montre que le contraste de la couche de GaP épitaxiée par MEE (en début de croissance) est bien plus clair que les autres couches de GaP formant la structure. Des points d'analyse EDX réalisés dans cette couche (du point d'analyse 6 au point 12) révèlent la présence d'arsenic en quantité. L'arsenic est également détecté dans les autres couches de GaP (épitaxiées à des températures différentes en croissance MBE conventionnelle), mais en quantité bien plus faible.

Effet de la température sur la fermeture des domaines d'inversion et l'annihilation des parois d'inversion

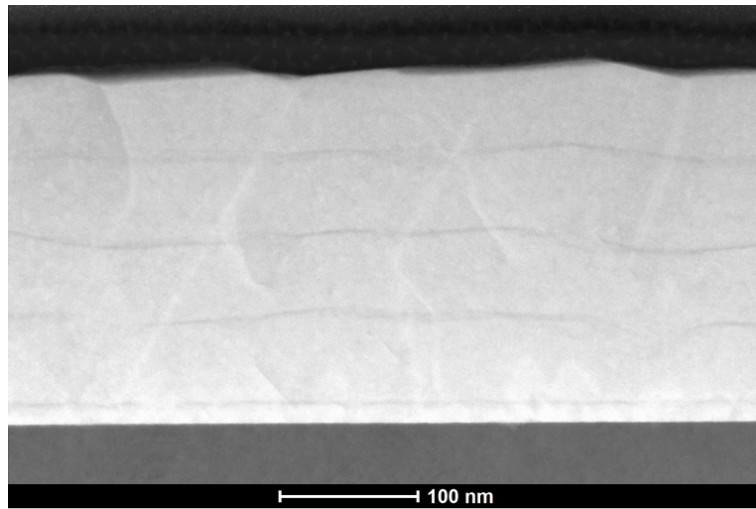
Afin de bien comprendre le rôle de la température sur la fermeture des domaines d'inversion, nous avons étudié deux échantillons épitaxiés à une température constante après l'étape de croissance initiale réalisée par MEE à 350 °C. L'échantillon S1722 a été épitaxié à la température de 600 °C alors que l'échantillon S1723 a été épitaxié à 500 °C. La structure de ces deux échantillons est par ailleurs identique à celle de l'échantillon référence (voir figure 4.8). Ces deux températures de 500 °C et 600 °C correspondent aux deux températures extrêmes du gradient utilisées pendant la croissance de notre échantillon référence (S1477). Les épitaxies sont faites sur surface vicinales 6° (identique à l'échantillon référence).

Les figures 4.20 et 4.22 montrent les images STEM-BF et HAADF et les figures 4.21 et 4.23 montrent les images TEM en faisceau faible 004 des deux structures épitaxiées à 600 °C (S1722) et 500 °C (S1723).

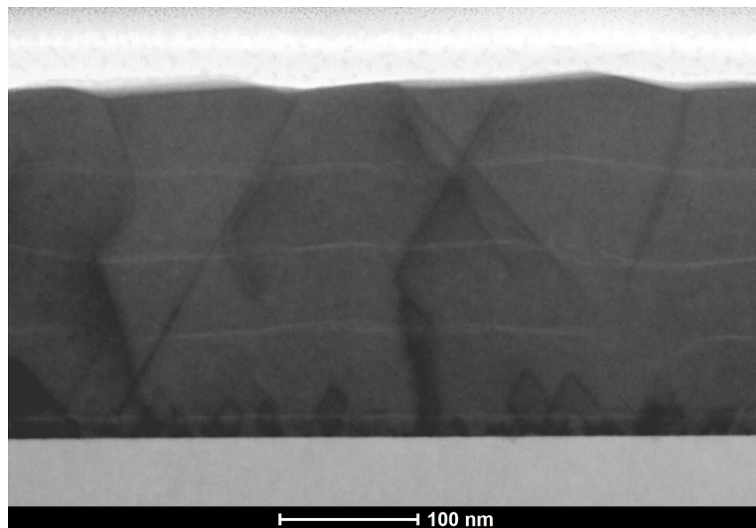
On observe peu de différences entre ces deux échantillons. La plupart des domaines d'inversion se ferment entre le premier et le second marqueur AlGaP, cela pour les deux échantillons. Un dénombrement des parois émergeant à la surface donne une densité de 3 *parois*/μm pour l'échantillon S1723 épitaxié à 500 °C et environ 6 *parois*/μm pour l'échantillon S1722 épitaxié à 600 °C. On remarque que ces densités sont supérieures à celle mesurée pour l'échantillon

référence réalisé avec un gradient thermique variant de 500 ° C à 600 ° C (1 *parois*/ μm en surface).

L'échantillon S1722 épitaxié à la plus haute température développe tout de même une plus forte rugosité. Cette rugosité qui se développe à haute température s'explique par un déficit de croissance observé au niveau des parois d'inversion, des dépressions se forment autour des émergences des parois.



(a) STEM-HAADF



(b) STEM-BF

Figure 4.20: Images STEM de la structure S1722 épitaxiée à 600 ° C montrant une faible rugosité avec une annihilation des parois à 20nm de l'épaisseur et une faible densité de parois qui traversent toute la structure.

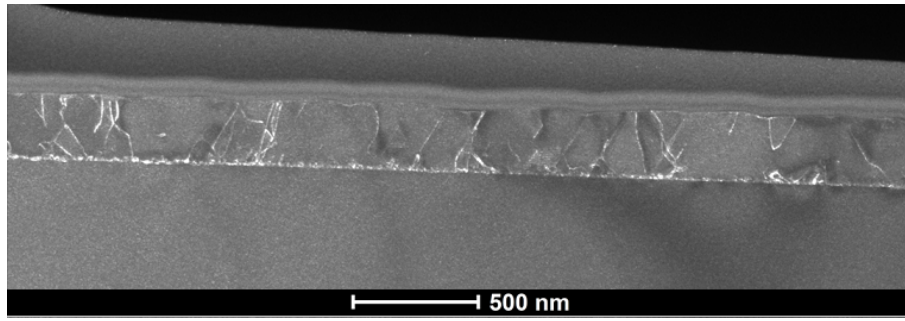
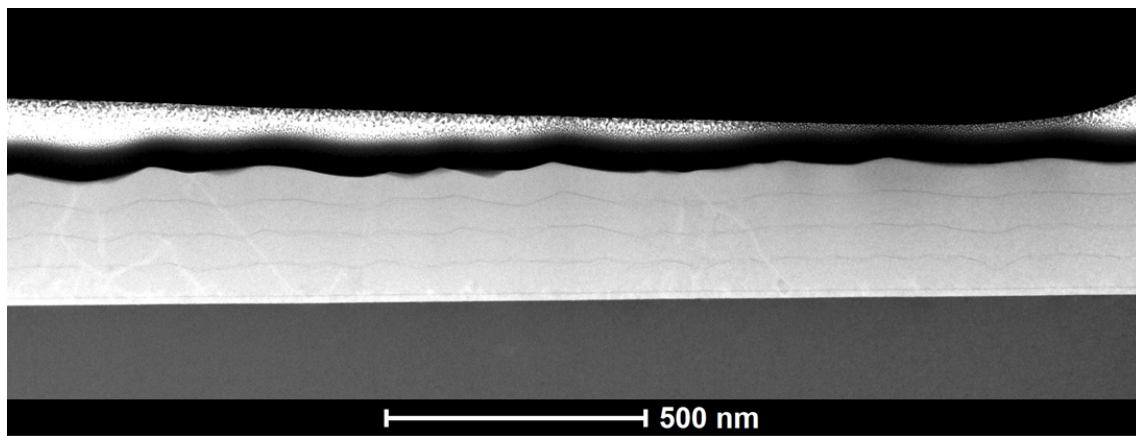
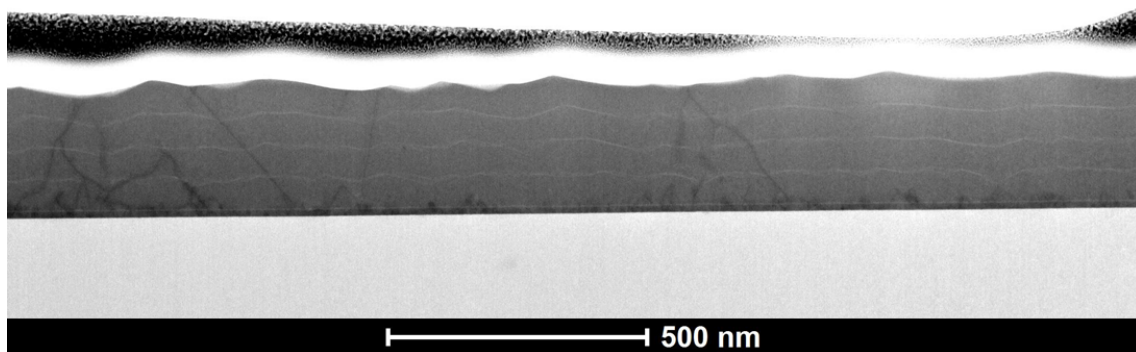


Figure 4.21: Image TEM en faisceau faible 004 de la structure S1722 épitaxiée à 600 ° C. Seules les parois d'inversion sont éclairées. Même si un grand nombre de domaines se ferment en début de croissance, on observe que seulement quelques parois émergent en surface.



(a) STEM-HAADF



(b) STEM-BF

Figure 4.22: Images STEM de la structure S1723 épitaxiées à 500 ° C montrant une faible rugosité avec une faible densité de parois traversant toute la structure. La majorité des domaines d'inversion se ferment entre le premier et le second marqueur.

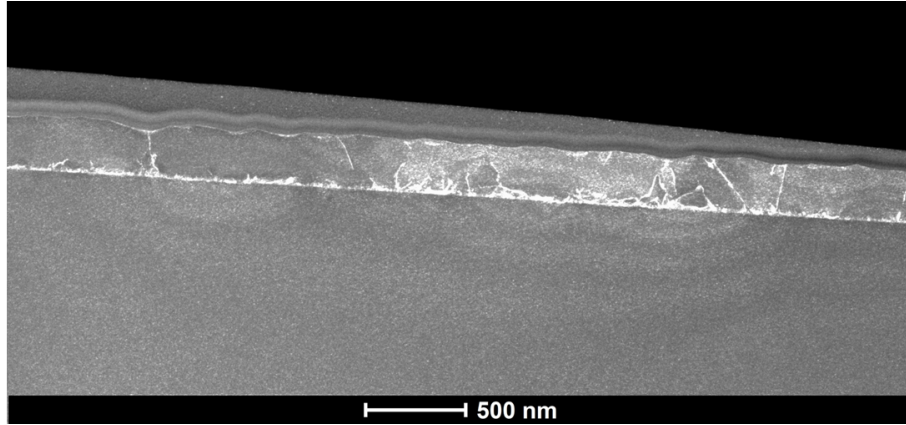
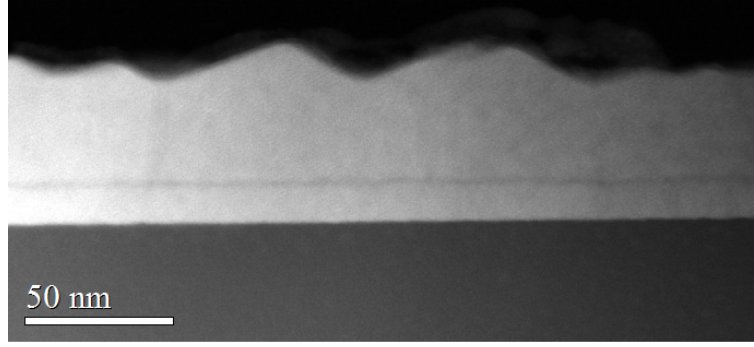


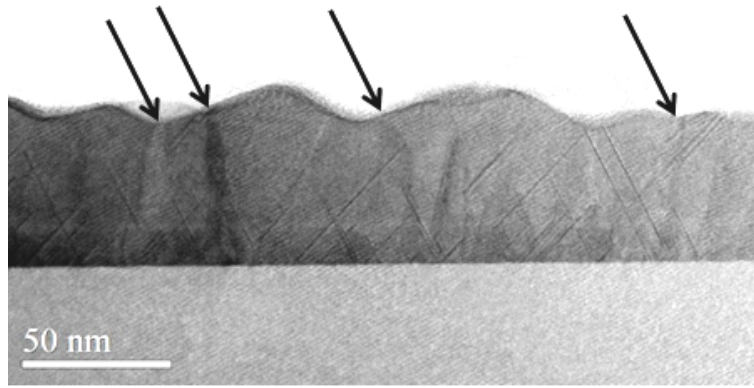
Figure 4.23: Image TEM en faisceau faible 004 de la structure S1723 épitaxiée à 500 ° C montrant des parois qui traversent toute la structure épitaxiée.

Parois d'inversion et rugosité de surface

Nous avons observé que la recombinaison des parois était plus efficace au niveau du premier marqueur. Nous avons également constaté que la rugosité de surface semblait être corrélée à la présence des parois d'inversion, même lorsque celles-ci sont recombinaisonnées. Nous avons réalisé un échantillon (S1703) pour lequel nous avons stoppé la croissance avec 50 nm de croissance par MBE. En effet, après la croissance par MEE de 10nm de GaP à 350 ° C, nous avons épitaxié uniquement un seul marqueur AlGaP (2nm) et une couche GaP (50nm) à 500 ° C. La figure 4.24 montre des images STEM-BF et HAADF de l'échantillon S1703. L'amplitude de la rugosité en surface atteint environ 16nm, alors que la rugosité observée au niveau du marqueur AlGaP, séparant la couche de GaP (10nm) obtenue par croissance MEE à 350 ° C de la couche de GaP (50nm) obtenue par croissance MBE conventionnelle à 500 ° C est très faible (inférieure à l'épaisseur du marqueur). On met très clairement en évidence l'influence des parois sur la rugosité de la couche GaP épitaxiée à 500 ° C. Il faut noter que la rugosité des structures augmente avec la densité des parois et domaines émergents à la surface. Cette rugosité augmente aussi avec les domaines qui se ferment plus proches de la surface des échantillons. Il est à noter que la croissance par MEE conduit à des surfaces plus lisses et pourtant la densité de parois et même de macles est plus importante près de l'interface.



(a) STEM-HAADF



(b) STEM-BF

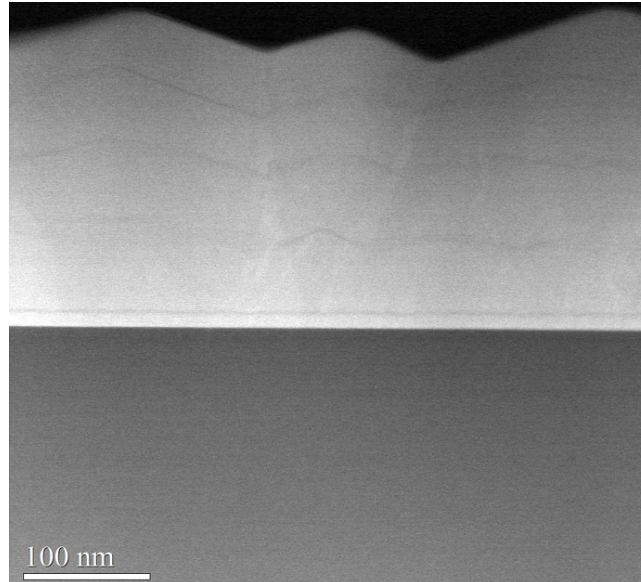
Figure 4.24: Images STEM de la structure S1703 avec un seul marqueur montrant une forte rugosité avec des parois qui s'annihilent (correspondant à la fermeture de domaines d'inversion) à différents niveaux dans la couche épitaxiée (indiqué par des flèches en (b)). On observe une assez forte densité de micro-macles.

4.3.4 Rôle de la température dans le cas d'une croissance sur substrat nominal

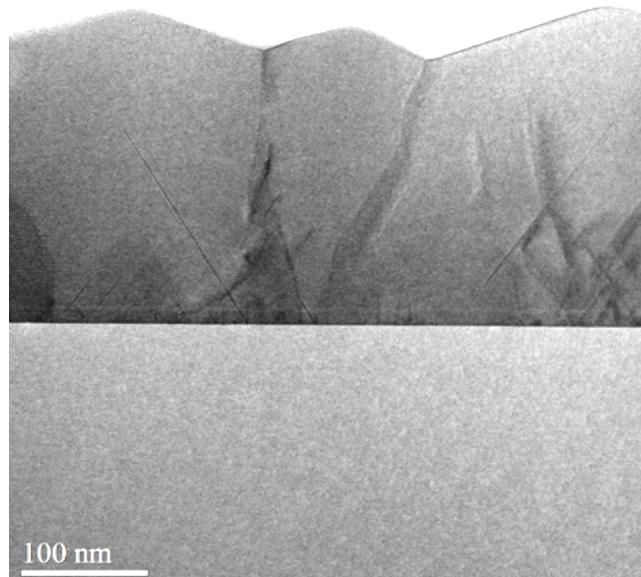
Nous avons voulu connaître l'influence de la température de croissance sur l'évolution des parois d'inversion pour une structure épitaxiée sur une surface de silicium parfaitement nominale. Ainsi, après la croissance de la première couche de GaP réalisée par MEE à 350 °C, tout le reste de la structure (appelée S1688) a été épitaxié à 500 °C, marqueurs compris (voir tableau récapitulatif des échantillons figure 4.11). La figure 4.25 montre des images STEM-BF et HAADF de cette structure (S1688) épitaxiée à 500 °C.

On remarque que la plupart des parois traversent toute la structure. La densité de parois est de 12 *parois*/ μm à la surface de l'échantillon. Il y a 3 fois plus de *parois*/ μm pour cette structure par comparaison à la structure S1632 épitaxiée sur une surface de silicium nominale avec un gradient de température croissant entre les différentes couches de GaP. Sur surface nominale, la température est donc un facteur important pour pouvoir refermer les domaines d'inversion. Németh et al. [71] ainsi que Rubel et al. [112] ont déjà montré l'influence de la température sur la fermeture des domaines d'inversion. Une température de croissance de GaP élevée favoriserait la formation de parois de type {113} et {112} très inclinées par rapport à la direction de

croissance augmentant ainsi la probabilité de fermeture des domaines. Alors que pour une croissance à plus faible température, on observe plutôt la formation de parois verticales de types $\{110\}$ difficile à annihiler. Nous avons également observé des parois inclinées (voir figure 4.25 (b)) dans cet échantillon à température uniforme (500 ° C) élaboré sur surface nominale.



(a)



(b)

Figure 4.25: Images STEM de la structure S1688 épitaxiée à 500 ° C sur surface nominale montrant une très forte rugosité et des parois traversant toute la structure. Les rugosités de surface sont clairement corrélées à l'émergence des parois.

4.4 Conclusion

Les défauts structuraux présents dans les couches minces de GaP épitaxiées sur substrat silicium (001) sont essentiellement les parois d'inversion associées à la présence de domaines d'inversion et les micro-macles. Le très faible désaccord paramétrique existant entre le GaP et le silicium fait qu'il faut dépasser la centaine de nanomètres pour commencer à observer la relaxation plastique et la formation des dislocations d'accommodation.

Différentes stratégies ont été jusqu'alors déployées afin de limiter la présence de parois d'inversion dans les couches minces de GaP épitaxiées sur silicium. Les domaines d'inversion sont liés à l'existence de marches monoatomiques en surface de silicium ou à la présence d'une couverture initiale mixte gallium/phosphore en début de croissance. L'utilisation d'une surface de silicium vicinale (6° autour de la direction [110]) est sensée générer des marches de surface bi-atomiques.

Nos premiers échantillons ont donc été épitaxiés par MBE sur surface silicium vicinale avec un taux de couverture de 100% en gallium en début de croissance. Notre étude a démontré que cette stratégie n'était pas suffisante pour éviter la formation de domaines d'inversion en tout début de croissance mais que par contre l'emploi d'une surface fortement vicinale limitait considérablement la largeur initiale des domaines d'inversion (par comparaison à la même croissance réalisée sur surface d'orientation nominale), et que ceux-ci se refermaient en très grande majorité après une épaisseur épitaxiée d'une vingtaine de nanomètres.

Nous avons également montré qu'un taux de couverture initial en gallium de 75% en tout début de croissance limitait fortement la densité de micro-macles présentes dans la couche, sans modifier notablement la taille et la densité des domaines d'inversion.

Nous avons également cherché à comprendre le rôle de la température de croissance sur la fermeture des domaines d'inversion en cours de croissance. Il a été proposé dans la littérature qu'une température de croissance élevée favorisait le passage des parois d'inversion dans les plans de type $\{113\}$ et $\{112\}$ ([71], [112]) et donc favorisait la fermeture des domaines. Nous avons surtout mis en évidence une forte rugosité des couches épitaxiées à haute température (600°C), du fait d'une forte diminution de la vitesse de croissance au niveau de l'émergence des parois. Cet effet n'est pas observé à plus faible température d'épitaxie.

Nous avons finalement mis en évidence le rôle bénéfique de l'insertion de quelques fines couches contraintes (d'alliage $Al_{0.2}Ga_{0.8}P$ mais aussi $GaAs_{0.2}P_{0.8}$) sur la fermeture des domaines d'inversion.

Nous avons inséré dans la structure quatre couches d'alliage AlGaP de 2nm au moment des changements de température. Pour cet échantillon référence (d'environ 220nm d'épaisseur totale), la densité de parois débouchant en surface est d'environ 1 *parois*/ μm . La même structure réalisée sans insérer de couches contraintes montre une densité cinq fois plus importante de parois émergeant en surface. Cet effet original a été également observé avec l'insertion d'un multi-réseau AlSb/GaSb dans les couches GaSb épitaxiées sur silicium (voir figure 3.6 du chapitre 3), où l'on observe la fermeture de nombreux domaines d'inversion au niveau du multi-réseau.

Au final, notre meilleur structure a été obtenue sur substrat vicinal, avec un taux de couverture initial en gallium de 75%, une croissance initiale par MEE à très basse température (350°C) suivie par une croissance en MBE "conventionnelle" à température graduelle jusqu'à atteindre 600°C .

Il reste maintenant à comprendre le rôle exact des fines couches contraintes sur la fermeture des domaines d'inversion (et la "facilité" des parois d'inversion à changer de plan au niveau de ces couches contraintes). On peut aussi s'interroger sur l'intérêt de les multiplier au cours de la croissance (introduction d'un super-réseau à contrainte compensée). Pourrait-on encore diminuer la densité de parois d'inversion débouchant en surface avec l'emploi de multi-réseaux

assez épais pour permettre la fermeture de domaines très larges?

Chapter 5

Influence de l'incorporation d'azote sur le contraste des images STEM-HAADF des couches GaPN

Sommaire

5.1	Introduction	116
5.2	Contraste STEM-HAADF ou contraste de Z	117
5.3	Contraste HAADF des couches GaP/GaPN	118
5.3.1	Détermination du rapport des intensités HAADF entre GaP et GaPN	118
5.3.2	Influence de la déformation des couches GaPN sur le contraste HAADF	122
5.3.3	Influence du recuit sur le contraste HAADF des couches GaPN	124
5.3.4	Influence de la température de croissance sur le contraste HAADF	130
5.4	Synthèse et discussion	132
5.5	Conclusion	134

5.1 Introduction

La croissance de couches épaisses de GaP sur silicium (épaisseur critique entre 50 et 100nm [58] [106]) génère des défauts tels que des dislocations, des macles ou bien encore des parois d'inversion qui dégradent fortement la qualité cristalline des hétérostructures épitaxiées. L'apparition des dislocations provient du désaccord paramétrique entre le GaP et le Si (0.37%) pour des épaisseurs supérieures à l'épaisseur critique. Une façon astucieuse de résoudre ce problème consiste à ajouter une faible concentration d'azote (autour de 2%). Jussila et al. [113] ont montré que l'incorporation d'azote en substitution du phosphore ($GaP_{0.98}N_{0.02}$) permet d'augmenter l'épaisseur critique de GaP épitaxiée sur substrat silicium (001) à environ 200nm. Toutefois, La croissance directe de couches épaisses de GaPN sur silicium est difficile à maîtriser et peut entraîner la formation de défauts structuraux de tous types (macles, micro-macles et parois d'inversion) pouvant entraîner une forte rugosité de surface (voir figure 5.1). Pour diminuer la densité des défauts, il faut commencer par réaliser une fine couche tampon de GaP ($\sim 10nm$) avant de faire croître l'alliage $GaP_{1-x}N_x$. L'incorporation d'azote permet ainsi d'accorder presque parfaitement l'alliage GaPN au substrat de silicium. Il peut également servir à réaliser des puits quantiques GaPN dans GaP pour les applications opto-électroniques. Plusieurs équipes de recherche ont étudié cette incorporation d'azote dans les structures GaP/GaPN [114]

[115] [116] [117] [118] [119] [120] [121] [122]. Ils ont étudié l'influence des différents paramètres de croissance (température de croissance, flux d'azote,..) sur l'incorporation d'azote.

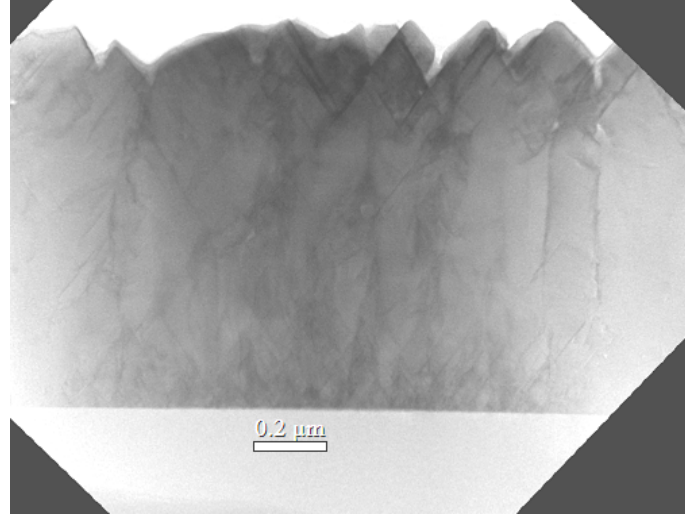


Figure 5.1: Image STEM-BF de 1 μm de GaPN épitaxié sur silicium (001) montrant la mauvaise qualité cristalline du matériau épitaxié avec la présence de nombreux défauts entraînant une forte rugosité.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'incorporation d'azote dans des structures GaP/GaPN. L'épitaxie de GaPN a été effectuée sur substrat de GaP au laboratoire FOTON à l'INSA de Rennes. Nous nous intéresserons en particulier à l'effet de l'incorporation de l'azote sur le contraste STEM-HAADF des couches GaPN par rapport aux couches de GaP. Nous montrerons l'influence de la température de croissance, du recuit post-croissance et de l'état de déformation des couches GaPN sur les contraste STEM-HAADF.

5.2 Contraste STEM-HAADF ou contraste de Z

Le principal atout de l'imagerie HAADF est la simplicité intuitive du contraste qu'il produit: l'intensité dans l'image est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments présents dans l'échantillon est élevé; c'est pourquoi on l'appelle aussi «Z-contrast». Le mode STEM-HAADF est plus adapté que le mode TEM conventionnel pour séparer des composants de numéros atomiques proches dans un matériau. Avec l'imagerie HAADF, on veut se rapprocher le plus possible du modèle de diffusion de Rutherford: c'est à dire la diffusion coulombienne due aux seuls protons du noyau de chaque atome. L'intensité diffusée I_{at} par un atome comporte alors une diffusion de type Rutherford avec un écrantage électronique et s'écrit:

$$I_{at} = \frac{I_0}{3} \theta^2 Z^2 \frac{R^2}{a_H^2} \delta$$

où θ est l'angle de diffusion, Z le numéro atomique des éléments chimiques, R le rayon de diffusion, a_H le rayon de Bohr et δ le rapport entre la section efficace de diffusion et la section totale de diffusion.

Il faut noter que dans notre cas, le demi-angle de convergence de la sonde utilisée est de 30mrad. Pour un signal HAADF provenant uniquement de la diffusion élastique, il faut utiliser des demi-angles de détection supérieur à 40mrad.

La diffusion HAADF est incohérente et les intensités provenant des différents atomes s'ajoutent. L'intensité HAADF dans un volume irradié v , s'écrit alors:

$$I_{HAADF} = \int_v I_{at} dv$$

Elle est proportionnelle au carré du numéro atomique et au volume irradié $I_{HAADF} \propto Z^2 v$. Plusieurs équipes ont pris en compte le nuage électronique pour un calcul plus précis de l'intensité HAADF qui devient proportionnelle à Z^μ avec $1.4 < \mu < 1.9$ [123]. Pantzas et al. [124], en étudiant le contraste STEM-HAADF des alliages InGa_N, ont montré que $\mu = 1.7$ et ce pour des angles de convergence de la sonde et angles de détection similaires aux nôtres. Il est presque impossible d'imager directement les atomes d'azote du fait du faible numéro atomique et de la faible section efficace de diffusion aux grands angles par rapport au Gallium et au Phosphore. Dans le cas des alliages GaPN, on s'attend à ce que l'azote se place en site substitutionnel du P. L'intensité HAADF des couches GaPN devrait théoriquement être inférieure à celle des couches GaP ($\sum Z_{GaPN}^2 < \sum Z_{GaP}^2$). Toutefois, dans toutes les observations STEM-HAADF effectuées, on a toujours constaté des couches GaPN plus brillantes que les couches GaP. Pour comprendre cet effet surprenant, nous avons étudié la variation du contraste HAADF des couches GaPN en fonction de l'état de contrainte, du recuit et des températures de croissance des structures GaP/GaPN.

5.3 Contraste HAADF des couches GaP/GaPN

5.3.1 Détermination du rapport des intensités HAADF entre GaP et GaPN

Nous avons d'abord caractérisé une structure (S1273) comportant un super-réseau GaP/GaPN épitaxié sur une substrat de GaP. Après le dépôt d'une couche tampon de GaP ($\sim 46nm$) sur le substrat de GaP, il a y eu croissance d'un super-réseau composé de 6 périodes de $GaP_{0.98}N_{0.02}$ (15nm) et GaP (30nm). Une couche de 30nm de GaP a été déposée au dessus du super-réseau (Voir Figure 5.2).

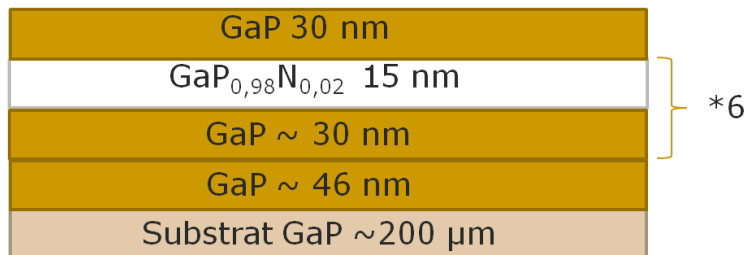


Figure 5.2: Schéma de la structure S1273 comportant un super-réseau GaP/GaPN épitaxié sur substrat de GaP.

La température de croissance de GaPN est de 480 ° C pour une vitesse de croissance de 0.2 monocouche/s et un rapport V/III de 26. Ce rapport exprimé en "Beam Equivalent Pressure" (BEP) est une mesure du flux de pression de tous les éléments. Dans la chambre de croissance, la source d'azote est une cellule plasma. L'ouverture de la vanne de cette source a été maintenue à 60% pendant la croissance des couches GaPN pour une composition visée en azote de 2%. Comme précisé auparavant, cette valeur correspond à la quantité d'azote qu'il faut ajouter au GaP pour obtenir un accord de maille parfait avec le silicium. La concentration en azote

dans cette structure a été analysée en utilisant la diffraction X en haute résolution. La figure 5.3 montre une courbe $\omega - 2\theta$ scan de l'espace réciproque au voisinage de diffraction 004 du GaP (courbe bleue). La courbe rouge dans la figure 5.3 a été obtenue par ajustement d'une structure simulée pour déterminer précisément la composition en azote. Cette simulation est basée sur la loi de Végard: $a_{GaPN} = xa_{GaN} + (1 - x)a_{GaP}$ avec x la concentration d'azote en site substitutionnel (site d'élément V) dans la maille du GaPN. En procédant ainsi, nous avons estimé une concentration d'azote de l'ordre de $3.0 \pm 0.6\%$ en site substitutionnel dans notre échantillon (voir figure 5.3).

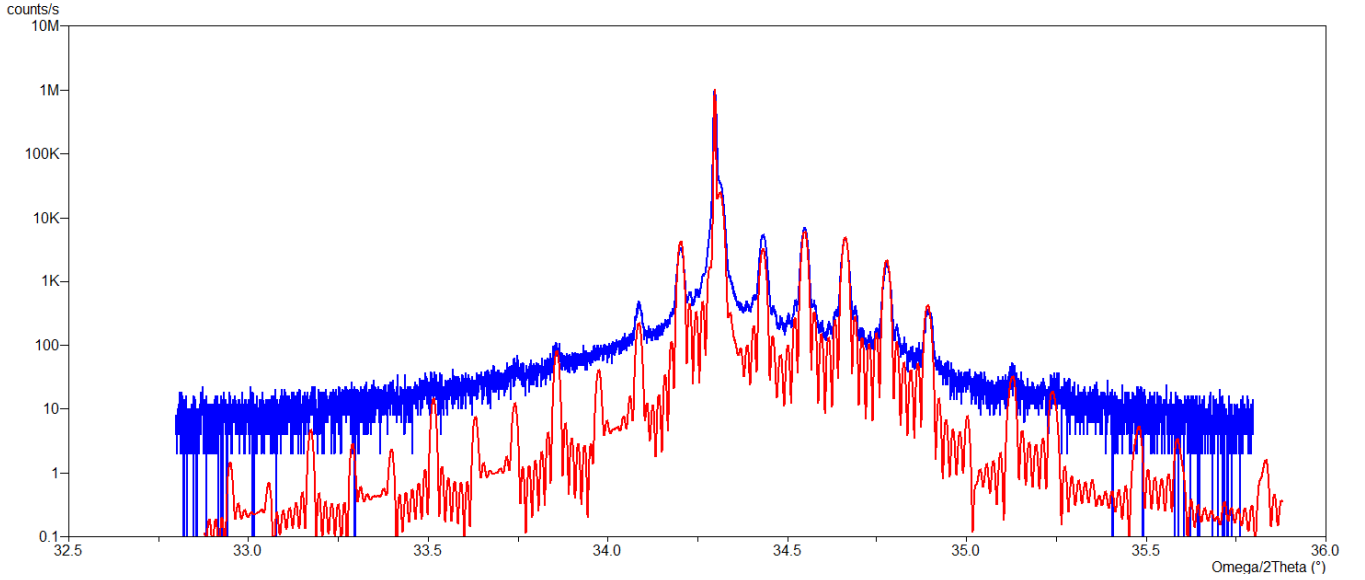


Figure 5.3: Courbe $\omega - 2\theta$ scan (en bleu) autour du pic de diffraction 004 du GaP pour la structure de la figure 5.2 (S1273) avec la simulation correspondante en rouge.

La figure 5.4 montre une image STEM-HAADF de ce super-réseau GaP/GaPN. On remarque que les couches GaPN sont plus brillantes que les couches GaP. L'intensité HAADF étant proportionnelle au carré des numéros atomiques des éléments présents (à volume de maille identique) dans les couches, on s'attend à des couches GaP plus brillantes que celles de $GaP_{1-x}N_x$. Un des objectifs de ce chapitre est donc d'essayer de comprendre les raisons de cette inversion de contraste.

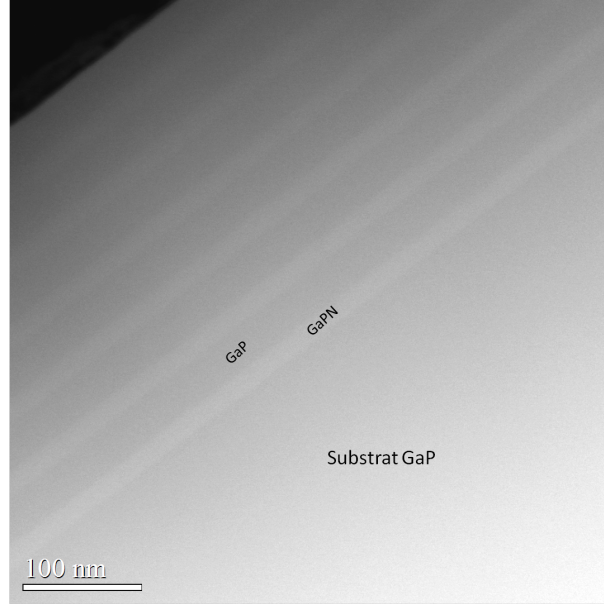


Figure 5.4: Image STEM-HAADF de la structure S1273 présenté figure 5.2 avec des couches GaPN apparaissant plus brillantes que les couches GaP.

Pour aller plus loin, il nous est paru nécessaire de quantifier ce contraste via une mesure de rapport des intensités HAADF $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$. La figure 5.5 montre le profil brut d'intensité HAADF (à droite) extrait de l'image STEM-HAADF (à gauche). Le profil montre une intensité moyenne décroissante. L'intensité HAADF est proportionnelle à l'épaisseur de la lame mince. A l'aide de ce profil, il est possible d'extraire le rapport net des intensités $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ en soustrayant le bruit de fond du détecteur DF (on utilise le détecteur "upper Dark Field" sur notre microscope TEM/STEM Jeol 2200FS, positionné au-dessus du filtre d'énergie Ω) et en tenant compte d'une correction due à la variation d'épaisseur de la lame mince. En utilisant un ajustement polynomiale d'ordre 5, on supprime la variation d'épaisseur et on remet l'intensité de GaP à 1. Après l'ensemble de ces corrections, il devient possible de déterminer le rapport des intensités entre GaPN et GaP.

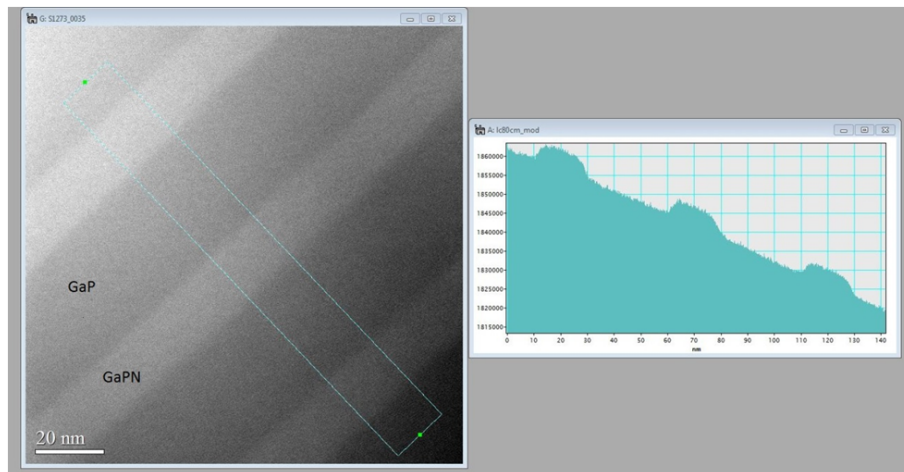


Figure 5.5: Image illustrant un profil HAADF (à droite) extrait à partir de l'image STEM-HAADF (à gauche).

La figure 5.6 montre ainsi le rapport net (corrigé du bruit de fond et de la variation d'épaisseur de la lame mince) $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ pour 3 couches de GaPN et GaP qui est égale à 1.030 ± 0.003 .

A ce stade, il est important de préciser que différents paramètres expérimentaux peuvent influencer la mesure. Ainsi, l'image HAADF correspondante a été enregistrée pour une longueur de caméra donnée qui correspond à la distance entre l'échantillon et le détecteur annulaire dans le microscope. Ce dernier est caractérisé par deux angles de détection: le demi-angle de détection interne θ_{inter} et le demi-angle de la détection externe $\theta_{externe}$. La relation entre la longueur de caméra et le demi-angle de détection interne θ_{inter} est la suivante: $\theta_{inter} = \frac{R}{L}$ avec R: le rayon interne du détecteur annulaire et L: la longueur de caméra. Pour les grandes longueurs de caméra, le demi-angle de détection devient faible et on s'approche du faisceau direct transmis. On peut alors obtenir un contraste de diffraction si $\theta_{inter} < 40\text{mrad}$ ce qui est possible dans notre cas puisque la convergence de notre sonde STEM est de 30mrad . Pour des petites longueurs de caméra correspondant à des grandes angles de détection, on détecte uniquement le signal diffusé élastiquement et d'une façon incohérente par les noyaux atomiques. Il faut noter que le demi-angle de détection externe correspond à la limitation d'acceptation d'angle dans le microscope (approximativement 170mrad).

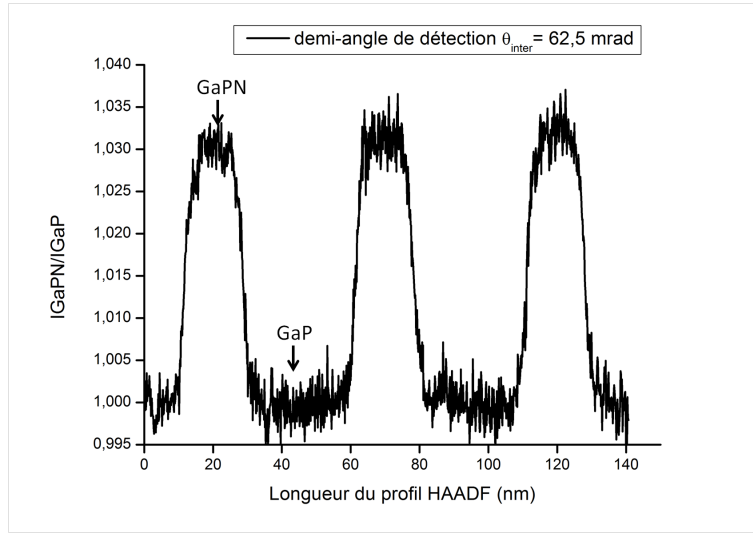


Figure 5.6: Rapport net des intensités GaPN et GaP à travers 3 couches de GaPN et 4 couches de GaP pour S1273. Les flèches indiquent les intensités des couches GaP et GaPN. L'angle de convergence de la sonde est de 30mrad .

Nous avons donc étudié l'évolution du rapport net $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ en fonction des différents angles de détection interne pour S1273 (voir figure 5.7). Tout d'abord, on constate que quelque soit le demi-angle de détection interne, le rapport $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ est supérieur à 1, ce qui confirme que les couches GaPN sont plus brillantes que les couches GaP. On remarque aussi que ce rapport n'est pas constant. Il est égal à 1.014 pour des demi-angles $\geq 100\text{mrad}$ et à 1.030 pour des demi-angles $\leq 62.5\text{mrad}$. On a peu de coups sur le détecteur DF aux grands angle de collection (faibles longueurs de caméra) et donc un faible rapport signal sur bruit. Ceci entraîne une non linéarité du détecteur pour les faibles intensités (proche du bruit blanc du détecteur). Pour réduire cet effet, il faudrait augmenter le temps d'acquisition des images HAADF pour améliorer le rapport signal sur bruit. Pour un demi-angle de détection de 33mrad ($\theta_{inter} < 40\text{mrad}$), un signal de diffraction peut s'ajouter au contraste HAADF. Les études ultérieures ont montré qu'en compensant la faible section efficace pour les grands angles de détection par un temps d'acquisition plus lent, on retrouve alors un rapport constant (voir figure 5.13(b)). Les couches de GaPN apparaissent plus brillantes que celles de GaP lors d'une mesure STEM-HAADF quelque soit les longueurs de caméra. Une telle observation n'est pas liée à un artefact expérimental. Par la suite, il faudra tenir compte de cette particularité lors de nos différentes

analyses.

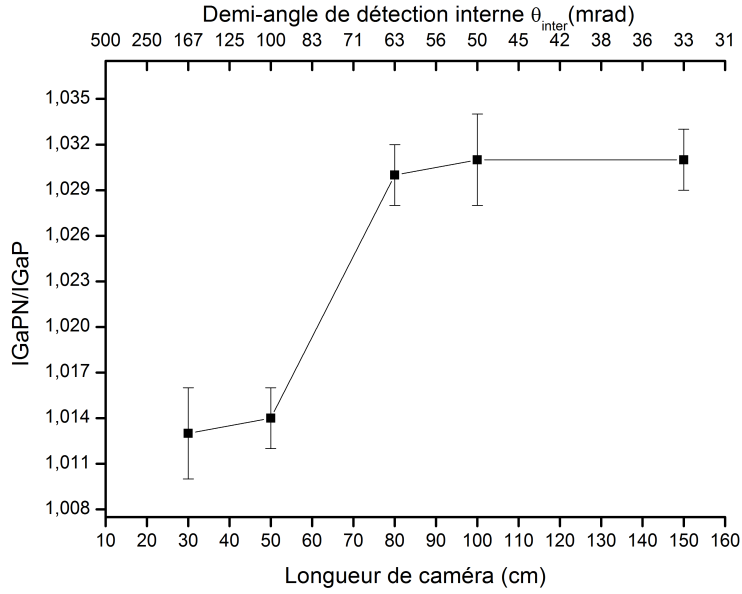


Figure 5.7: Rapport net $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ en fonction des différentes longueurs de caméra et les demi-angle de détection θ_{int} . Le demi-angle de détection externe est de 170mrad. Le demi-angle de convergence de la sonde était de 30mrad.

5.3.2 Influence de la déformation des couches GaPN sur le contraste HAADF

Dans cette partie, nous étudierons la relation entre la déformation des couches GaPN et leur contraste HAADF. La densité de plans atomiques dans la direction de croissance dépend de l'état de contrainte de la couche. La structure étudiée (S1362) comprend deux couches de GaPN de 16nm et 1.8 μm d'épaisseur. On comparera, à l'aide de cette structure, le contraste HAADF d'une couche contrainte et une couche relaxée de GaPN par rapport à celui du GaP. Il faut noter que la couche mince est très en dessous de l'épaisseur critique, elle est donc déformée élastiquement d'une façon pseudomorphique sur son substrat. Nous espérons que la couche très épaisse soit relaxée plastiquement. Ces deux assertions vont être vérifiées par la suite. L'objectif est donc d'étudier l'évolution du contraste HAADF en fonction de l'état de déformation des couches GaPN. La composition visée en azote est de 2% pour les deux couches de GaPN (voir figure 5.8). La température de croissance est de 480 ° C avec un rapport V/III=26 et une vitesse de croissance de 0.2 Mc/s. Pour réaliser cet alliage à 2% d'azote, la vanne de la cellule plasma d'azote a été ouverte à 60% pendant la croissance des couches GaPN.

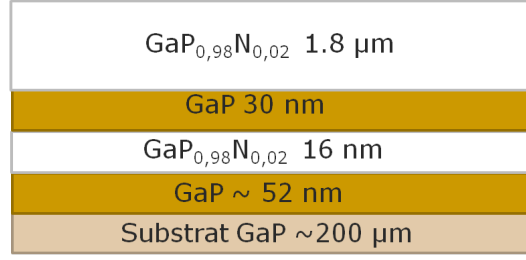


Figure 5.8: Schéma de la structure S1362 avec une couche mince (16nm) et une couche épaisse (1.8 μ m) de GaPN.

Des cartographies de l'espace réciproque en diffraction des rayons X autour des réflexions (004), (224) et (-2-24) ont été effectuées pour mesurer précisément les paramètres de maille des deux couches GaPN et également pour déterminer la composition en azote de chacune des deux couches. Ces cartographies ont été collectées dans les 4 azimuts complémentaires de façon à prendre en compte d'éventuels effets de désorientation entre plans cristallins des couches et du substrat. Le tableau 5.1 montre les résultats de calcul des paramètres de maille et les concentrations d'azote des deux couches de GaPN déduites de la loi de Végard (et donc dans l'hypothèse d'occupation des sites substitutionnels). La couche mince de GaPN de 16nm est en tension puisque la paramètre de maille dans le plan (a_{\parallel}) est supérieur au paramètre de maille hors de plan (a_{\perp}). Sa composition d'azote est de $2.5 \pm 0.4\%$. Comme espéré, la couche épaisse de GaPN est parfaitement relaxée plastiquement ($a_{\parallel} = a_{\perp}$). Sa composition en azote est de $1.8 \pm 0.4\%$. Il est à noter que la concentration en azote déduite de la mesure des paramètres de maille et du taux de relaxation est légèrement plus faible dans la couche relaxée que dans la couche contrainte. Il faut rappeler que cette détermination repose sur la loi de Végard où on fait l'hypothèse que les atomes d'azote occupent uniquement un site substitutionnel V.

couches GaPN	$a_{\perp}(\text{\AA})$	$a_{\parallel}(\text{\AA})$	$\frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}}$	$a_{bulk}(\text{\AA})$	Concentration en N (%)
GaPN (16nm)	5.406 ± 0.004	5.450 ± 0.005	1.0081 ± 0.0002	5.427 ± 0.002	2.5 ± 0.4
GaPN (1.8 μ m)	5.435 ± 0.004	5.432 ± 0.006	0.9994 ± 0.0004	5.434 ± 0.002	1.8 ± 0.4

Table 5.1: Paramètres de maille des deux couches GaPN et concentrations en azote substitutionnel déduites

La figure 5.9 montre une image STEM-HAADF de la structure S1362. On remarque que les deux couches de GaPN (contrainte et relaxée) sont plus brillantes que les couches de GaP. Là encore, le rapport net des intensités $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ dans les deux couches est de 1.025 ± 0.007 . On constate également que pour la couche épaisse de GaPN, à l'interface avec le GaP, l'intensité semble un peu plus brillante que pour le reste de la structure (90nm). Cet effet pourrait être expliqué par une incorporation plus importante de l'azote au début de la croissance de la couche épaisse de GaPN.

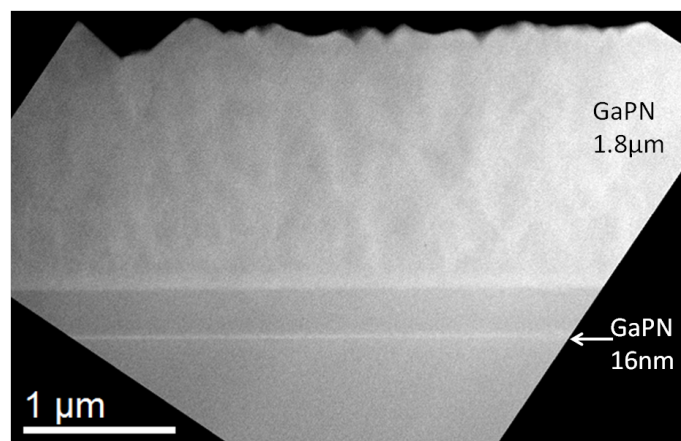


Figure 5.9: Image STEM-HAADF de la structure S1362 (voir schéma figure 5.8) avec un contraste plus brillant des couches GaPN par rapport au GaP.

Nous avons ainsi montré que quelque soit l'état de déformation de GaPN, à savoir relaxation élastique pseudomorphique pour la couche fine ou relaxation plastique totale pour la couche épaisse, le contraste HAADF des couches GaPN reste le plus brillant. Il n'y a donc pas de dépendance du contraste HAADF avec l'état de déformation des couches épitaxiées. Il nous reste à vérifier l'influence de deux autres paramètres que sont l'effet d'un recuit post-croissance et la température de croissance. Cette dernière pourrait jouer un rôle crucial sur l'incorporation d'azote et sur la présence de défauts tels que des éléments en site interstitiel.

5.3.3 Influence du recuit sur le contraste HAADF des couches GaPN

En plus du site V en substitutionnel du phosphore, l'azote peut aussi s'incorporer dans les sites interstitiels de type octaédrique ou tétraédrique de la structure cubique faces centrées. En site interstitiel, ces atomes sont faiblement liés au reste du cristal. Par recuit, ils peuvent facilement diffuser et donc être éliminés de la couche GaPN. Dans cette partie, nous allons comparer le contraste HAADF de la même structure avant et après recuit.

Dans le cas présent, nous considérons une structure S1473 constituée d'une couche d'alliage GaPN de 50nm d'épaisseur. Elle est épitaxiée sur une couche tampon de GaP de 33nm et recouverte par une couche de GaP de 100nm (voir Figure 5.10). La température de croissance de GaPN est de 480 ° C avec un rapport V/III (BEP)= 26 et une vitesse de croissance de 0.2 Mc/s. Pour les deux couches de GaP, la température de croissance est de 580 ° C. L'échantillon a été découpé en deux parties. L'une des deux parties a été recuite à 800 ° C pendant 5min, et ce en dehors de la chambre de croissance.

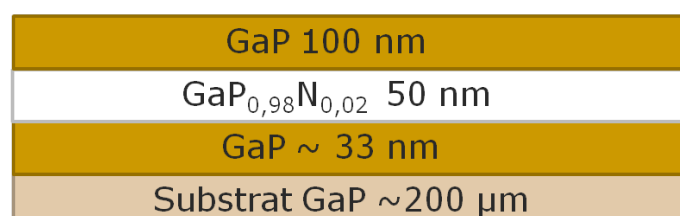


Figure 5.10: Schéma de la composition de la structure S1473 avec une couche de GaPN de 50nm d'épaisseur et une composition visée de 2% d'azote.

Nous avons comparé la qualité cristalline des deux parties avec et sans recuit en utilisant la diffraction X, l'imagerie STEM-HAADF et l'EDX. La figure 5.11 montre les deux

courbes $\omega/2\theta$ au voisinage de la diffraction 004 du GaP des deux parties sans et avec recuit de l'échantillon S1473. Les deux courbes se superposent ce qui montre que le recuit n'a pas modifié la qualité structurale de l'échantillon et probablement la concentration. La concentration d'azote déterminée est de 1.75% avec une déformation de la couche GaPN de -0.5% . Le signe négatif signifie que la couche GaPN est en tension. Il faut rappeler que la composition déterminée en azote correspond uniquement à l'azote en site V substitutionnel (site du phosphore), puisqu'elle repose sur une loi de Vegard. Ce modèle considère uniquement des atomes en substitution.

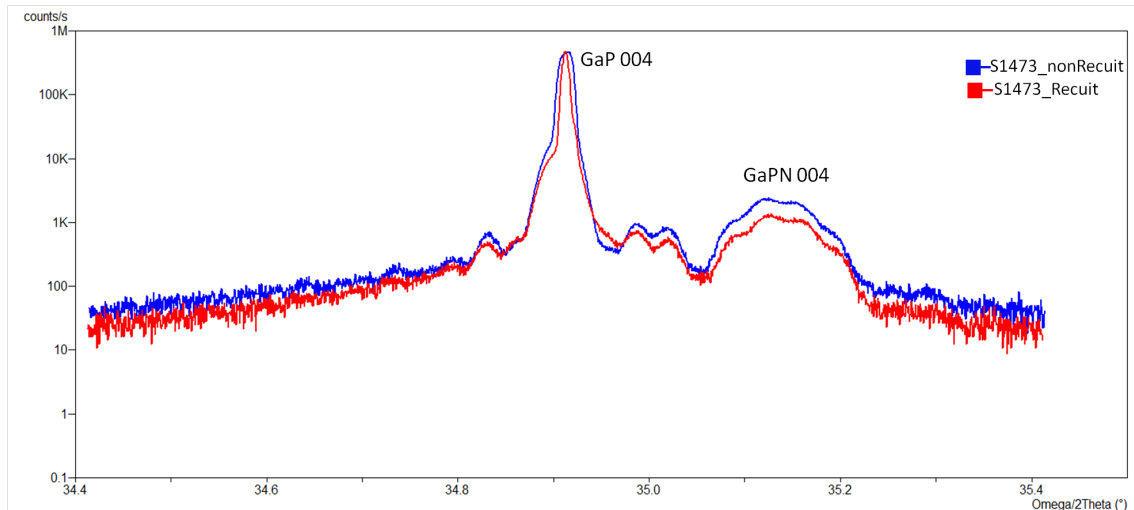


Figure 5.11: Courbes $\omega/2\theta$ de la structure S1473 non recuite (courbe bleue) et recuite à 800°C pendant 5 minutes (courbe rouge).

La figure 5.12 montre une image STEM-HAADF de la structure S1473 non recuite (à gauche) avec le profil correspondant (à droite). Là encore, la couche GaPN est plus brillante que les couches GaP avec un rapport net $\frac{I_{\text{GaPN}}}{I_{\text{GaP}}}$ égale à 1.023 ± 0.003 .

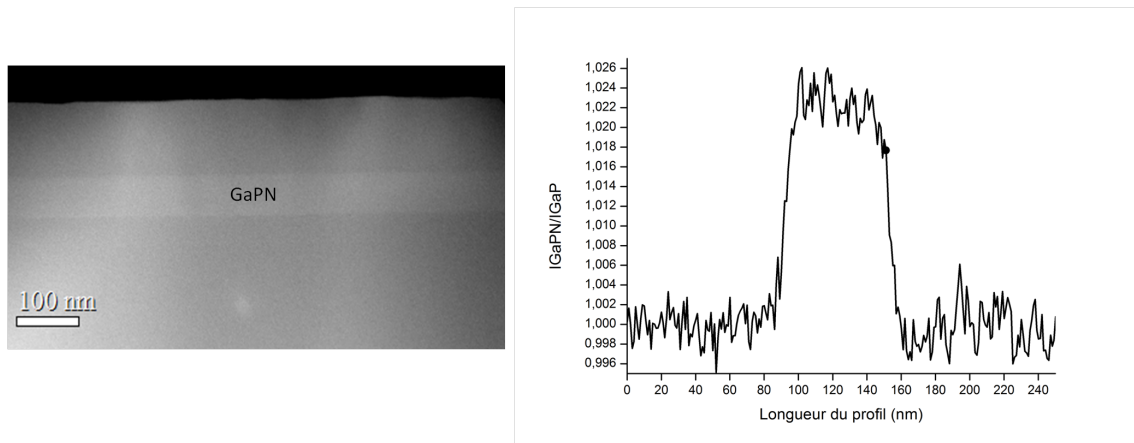
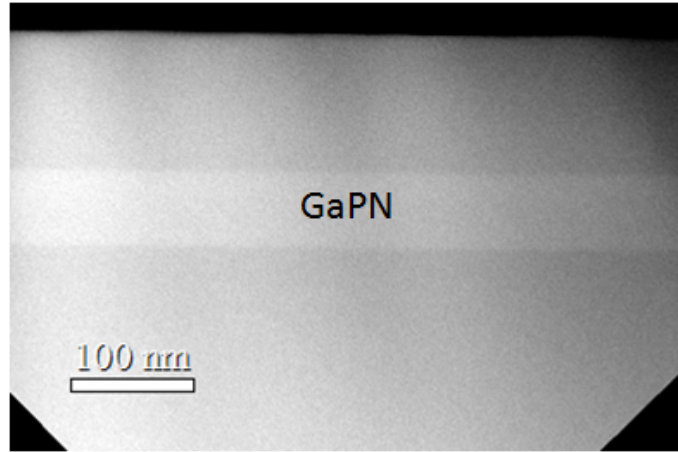


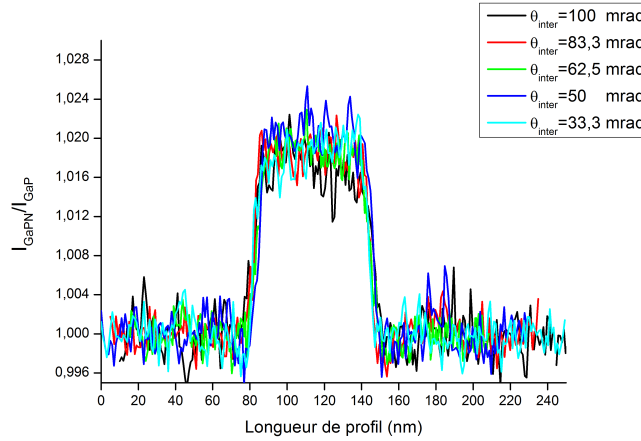
Figure 5.12: Image STEM-HAADF de la structure S1473 non recuite (à gauche) et son profil net (corrigé du bruit de fond du détecteur et de la variation d'épaisseur de la lame mince) correspondant (à droite). La température de croissance de GaPN est de 480°C et la température de croissance de GaP est de 580°C . Le demi-angle de détection utilisé est de 62.5 mrad .

Nous comparons maintenant le contraste des images HAADF de la partie de l'échantillon non-recuit au contraste HAADF de la partie recuite (voir figure 5.13). Il faut rappeler que le

recuit ex-situ a été effectué à 800 °C pendant 5 minutes. Dans de telles conditions, on peut s'attendre à la diffusion d'éventuels atomes d'azote en site interstitiel. On remarque que le contraste HAADF ne change pas. La couche GaPN est toujours plus brillante que les couches de GaP. Nous avons vérifié qu'indépendamment de la longueur de caméra choisie (et donc des angles de détections) le contraste HAADF de la couche GaPN est supérieur à celle de GaP (voir figure 5.13). Le rapport net $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ est de 1.020 ± 0.003 pour la partie recuite. Bien que plus élevé que la température de croissance (800 °C pendant 5 minutes comparé à 480 °C pendant 30 minutes), le recuit ne semble avoir aucun effet sur l'état de déformation de la couche comme sur son contraste en STEM-HAADF. Cette analyse semble confirmer, la non (où très faible) présence d'azote en site interstitiel.



(a)



(b)

Figure 5.13: Image STEM-HAADF de l'échantillon après recuit en (a) et (b) les rapports $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ pour différents angles de collection interne θ_{inter} .

Nous avons également effectué des mesures EDX dans différentes zones de la structure après recuit. En effet, l'EDX n'étant pas sensible à la nature d'occupation des sites atomiques, la comparaison aux mesures réalisées en DRX pourrait nous renseigner sur la présence d'azote en site interstitiel. En comparant le rapport d'intensité des raies K_α du gallium et du phosphore, il

nous est possible d'identifier la trace d'azote dans la couche GaPN. En effet, ce rapport dépend de l'épaisseur de la lame mince traversée. La figure 5.14 montre des mesures du rapport des pics d'émission X pour les raies K_α du gallium et K_α du phosphore, réalisés dans la couche de GaPN et dans les couches tampon GaP. Ces mesures ont été faites pour différentes épaisseurs d'échantillon. Aucune correction d'absorption n'est appliquée. On voit que l'évolution du rapport $\frac{I(GaK_\alpha)}{I(PK_\alpha)}$ est très dépendant de l'épaisseur de l'échantillon. On observe que le rapport $\frac{I(GaK_\alpha)}{I(PK_\alpha)}$ mesuré dans GaPN s'inscrit presque parfaitement dans l'évolution du rapport mesuré dans GaP. La précision des mesures EDX ne nous permet pas de mettre en évidence la présence d'azote, ou au moins d'un rapport non-stoechiométrique entre le gallium et le phosphore qui serait la signature de présence d'azote en substitution ou en site interstitiel.

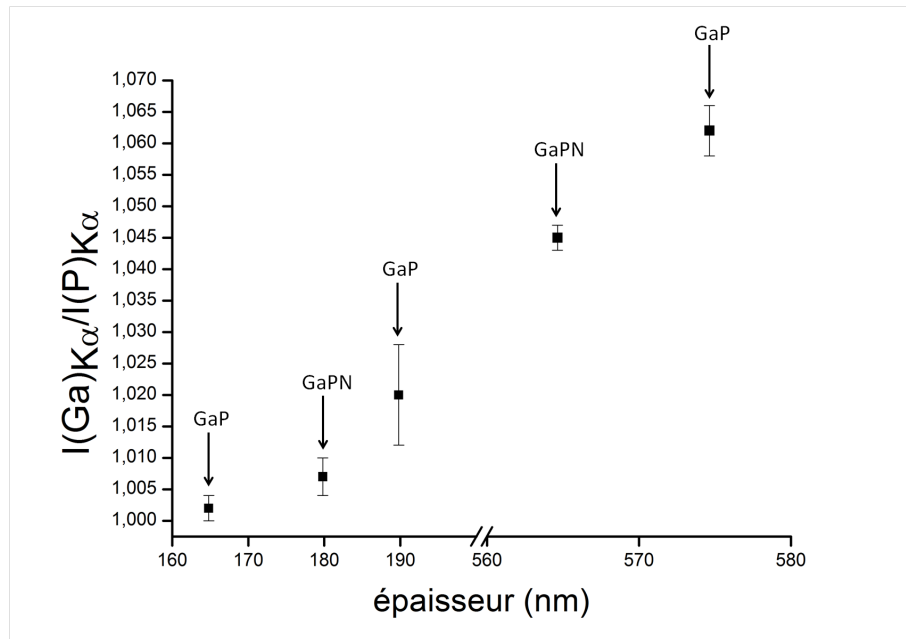


Figure 5.14: Analyse EDX montrant le rapport de l'intensité des pics K_α pour le gallium et le phosphore. Comparaison de ce rapport dans le GaPN et le GaP pour une zone épaisse et une zone mince.

Du fait que le rapport des intensités des pics K_α du gallium et phosphore est dépendant de l'épaisseur de l'échantillon, cette dernière a été précisément estimée. Pour cela, on fait pivoter la lame mince autour de la direction $\langle 110 \rangle$ afin de faire apparaître la surface de l'échantillon (protégée par la colle) en projection, comme montrée en figure 5.15. L'angle de tilt (α) peut aller jusqu'à 25° . Il est aisé de calculer l'épaisseur de la lame mince (e) à partir de la projection de la surface (h). L'épaisseur de la lame mince est calculé alors selon la formule suivante $e = \frac{h}{\sin \alpha}$.

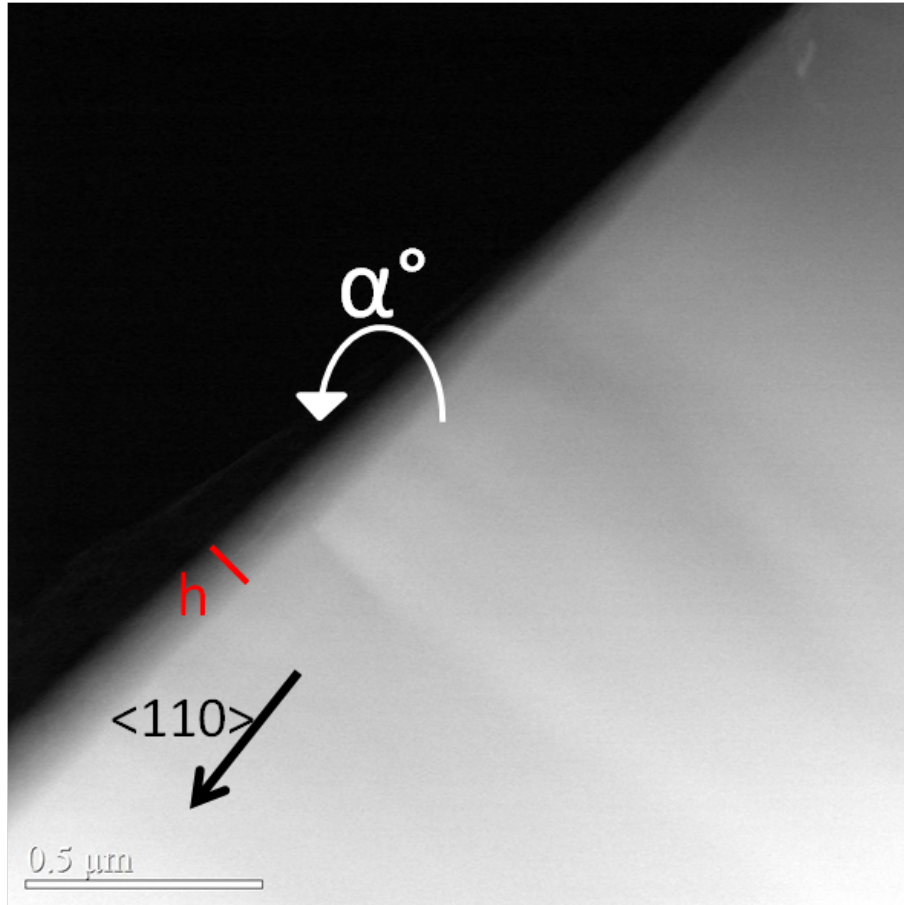


Figure 5.15: Image STEM-HAADF montrant la projection h de la surface de l'échantillon pour un angle de tilt de α° autour de la direction $\langle 110 \rangle$ parallèle à l'interface.

En combinant la diffraction X, l'imagerie STEM-HAADF et l'EDX, nous n'avons pas pu révéler la présence d'atome d'azote en site interstitiel. Pour aller plus loin, nous avons étudié l'effet de recuit sur une structure strictement équivalente à S1473 (nommée S1474) mais comportant une plus faible concentration d'azote (1% à la place de 2%). En effet, avec une plus faible concentration d'azote en site substitutionnel, on peut s'attendre à un effet plus important de l'azote en site interstitiel sur le contraste HAADF. Une partie de cette structure a donc subi le même recuit que pour la structure S1473 (800 ° C pendant 5min). La figure 5.16 montre la superposition de deux courbes $\omega/2\theta$ au voisinage de la diffraction 004 du GaP des deux parties sans et avec recuit de l'échantillon S1474. On remarque qu'il n'y a pas de différence entre les deux parties sans et avec recuit. La composition déterminée en azote substitutionnel est de 1.17% avec une déformation de -0.38% .

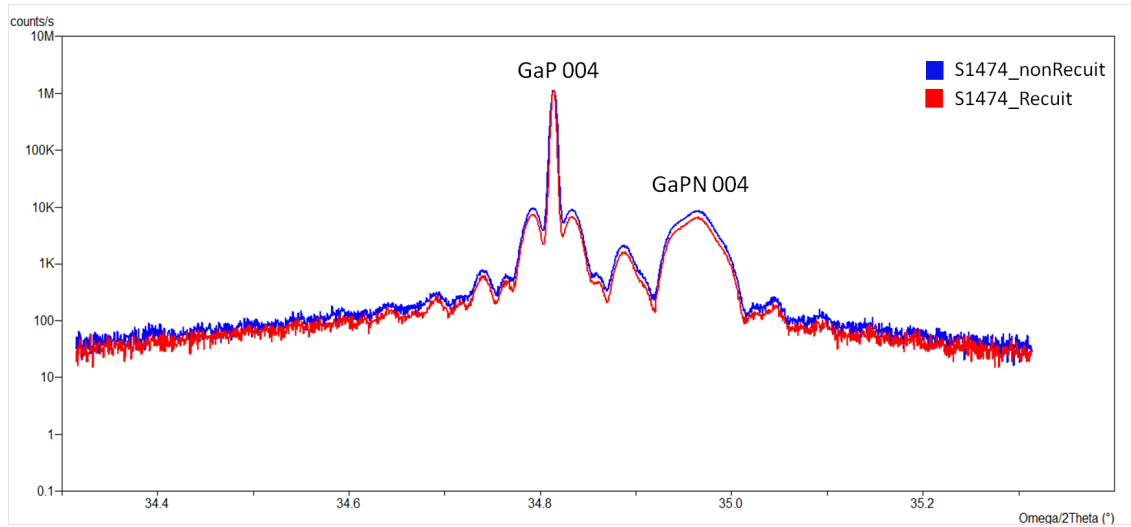


Figure 5.16: Courbes $\omega/2\theta$ des deux parties sans et avec recuit de la structure S1474.

La figure 5.17 montre un profil de contraste HAADF de la couche GaPN pour la structure S1474 avec recuit. Le rapport net $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ est de 1.011 ± 0.003 .

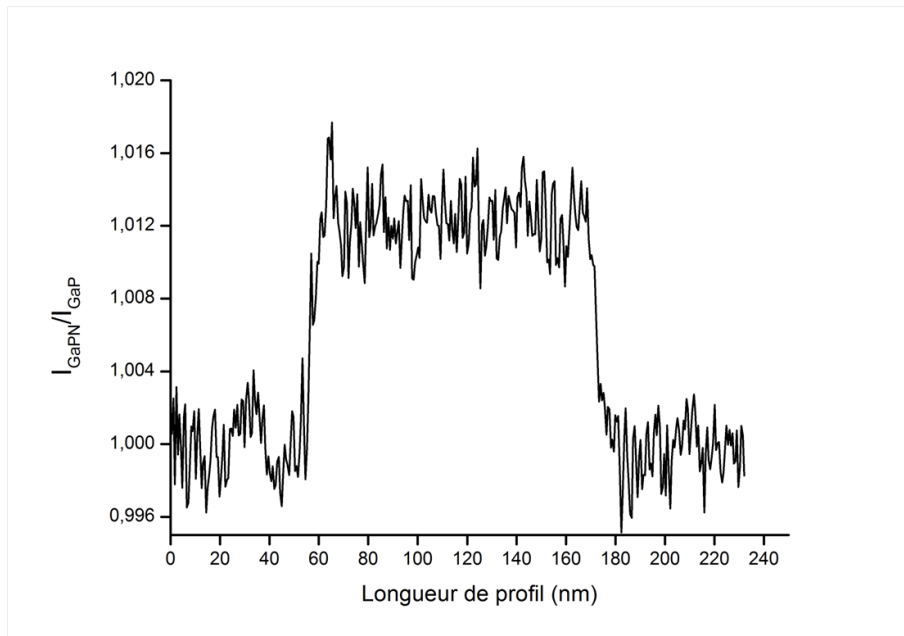


Figure 5.17: Profil de contraste de la couche GaPN par rapport à GaP. La couche GaPN est de 50nm d'épaisseur avec une concentration d'azote estimée par diffraction des rayons X à 1.17%.

Enfin, l'EDX ne s'est pas avéré concluant puisque la très faible quantité d'azote considérée ne peut être détectée (voir figure 5.18). La précision de l'analyse EDX n'est pas suffisante pour détecter le remplacement du phosphore par l'azote pour ces faibles concentrations.

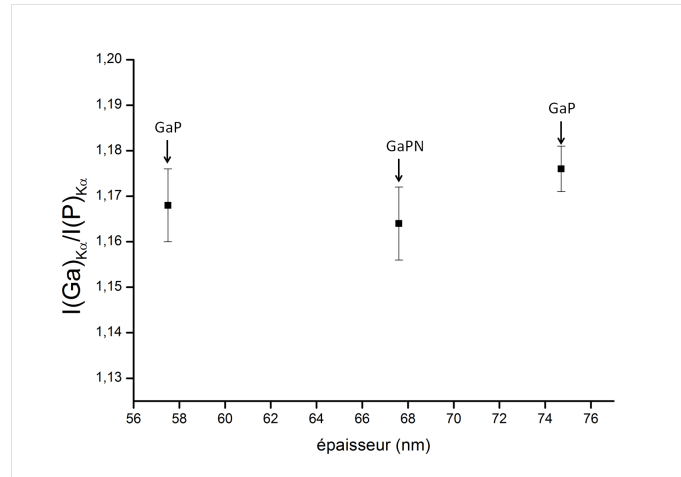


Figure 5.18: Évolution du rapport d'intensité des pics d'émission X pour les raies K_{α} du gallium et du phosphore. Comparaison de ce rapport entre GaPN et GaP.

Dans cette partie, nos différentes analyses nous indiquent clairement que, la concentration en azote en site interstitiel (si elle existe) est faible et n'intervient pas dans le signal HAADF. Il reste à vérifier si la température de croissance de GaP et GaPN modifie ou non ce contraste HAADF inversé.

5.3.4 Influence de la température de croissance sur le contraste HAADF

Dans cette partie, nous étudierons l'influence de la température de croissance de GaP et GaPN sur le contraste STEM-HAADF. Il faut noter que la température de croissance de GaP utilisée dans toutes les structures précédentes est de 580 ° C. En diminuant la température de croissance, nous espérons favoriser la formation de défauts ponctuels et donc renforcer leurs éventuels effets sur le contraste HAADF, que ce soit dans la couche GaPN mais également dans les deux couches GaP épitaxiées. Dans cette partie, nous comparerons le contraste HAADF de deux structures où, la seule différence est la température de croissance. Chaque structure est composée de 50nm de GaPN délimité par 100nm de GaP de part et d'autre (voir figure 5.19). La composition visée en azote est de 1%. Les deux structures ont un rapport V/III (BEP)= 14 et une vitesse de croissance de 0.4 Mc/s. L'ouverture de la vanne a été maintenue à 60% (comme pour les échantillons précédents). Dans chaque structure, la température de croissance est la même pour les couches de GaP et GaPN. La première structure (nommée S1701) a été épitaxiée à 480 ° C alors que la deuxième (nommée S1700) a été épitaxiée à 400 ° C.

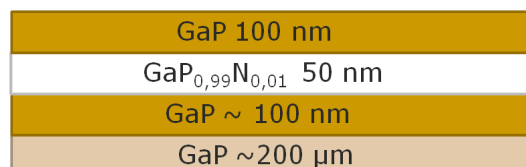
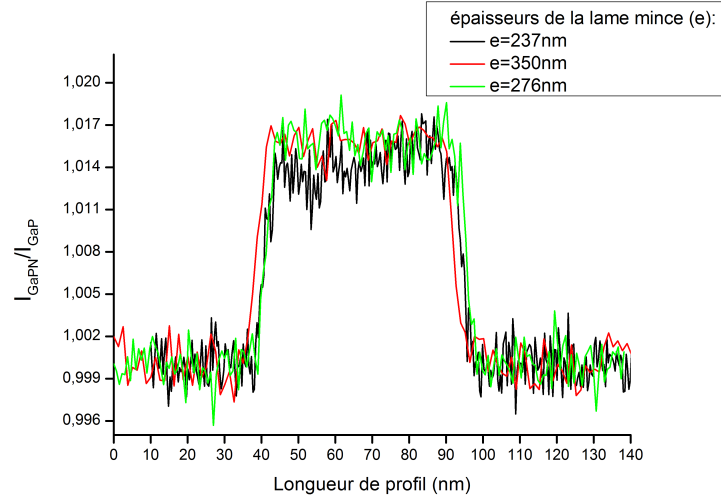


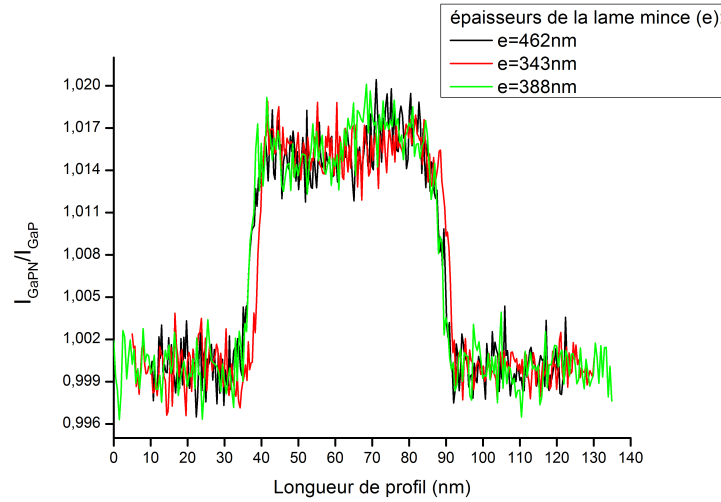
Figure 5.19: Schéma des deux structures S1701 et S1700. Seules les températures de croissance des deux structures sont différentes: 480 ° C pour S1701 et 400 ° C pour S1700.

Nous avons étudié l'évolution du contraste HAADF en fonction de l'épaisseur traversée. La figure 5.20 montre le rapport net $\frac{I_{\text{GaPN}}}{I_{\text{GaP}}}$ pour différentes épaisseurs de la lame mince, cela pour

les deux échantillons. Pour S1701 (480 ° C), le rapport net $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ est de 1.016 ± 0.002 . Pour S1700 (400 ° C), le rapport net $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ est de 1.015 ± 0.003 . On remarque que le contraste HAADF est strictement équivalent dans les deux échantillons, et indépendant de l'épaisseur (au moins dans la gamme étudiée, c'est-à-dire entre 240 et 390 nm). La température de croissance et donc la présence de défauts ponctuels associés aux faibles températures de croissance semblent donc sans effet sur le contraste des couches GaPN.



(a) S1700 (400 ° C)



(b) S1701 (480 ° C)

Figure 5.20: Profils de contraste HAADF des couches GaPN des échantillons S1700 (température de croissance 400 ° C) et S1701 (température de croissance 480 ° C) réalisés à différentes épaisseurs de la lame mince.

5.4 Synthèse et discussion

Le tableau de la figure 5.21 résume les différentes températures de croissance et de recuit, la concentration visée et déterminée d'azote ainsi que le rapport net de contraste HAADF $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ de toutes les structures étudiées dans ce chapitre. On remarque que quelque soit les températures de croissance et de recuit utilisées pour GaP et GaPN, le rapport net $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ est toujours supérieur à 1, bien que l'azote (élément léger) soit en site substitutionnel du phosphore. Ce rapport augmente avec la concentration d'azote estimée en site substitutionnel.

Echantillons	Température de croissance de GaP (°C)	Température de croissance de GaPN (°C)	Température de Recuit (°C)	Concentration visée d'azote (%)	Concentration d'azote déterminée en DRX (%)	Rapport I_{GaPN}/I_{GaP}
S1273	580	480	-	2	3	1.030±0.003
S1362	580	480	-	2	GaPN (16nm): 2.5±0.4	1.025±0.007
					GaPN (1.8µm): 1.8±0.4	
S1473NonRecuit	580	480	-	2	1.75	1.023±0.003
S1473Recuit	580	480	800	2	1.75	1.020±0.003
S1474Recuit	580	480	800	1	1.17	1.011±0.003
S1701	480	480	-	1	1.1	1.016±0.002
S1700	400	400	-	1	-	1.015±0.003

Figure 5.21: Tableau récapitulatif des températures de croissance et de recuit des structures GaPN/GaP avec l'estimation par diffraction X de la concentration d'azote ainsi que le rapport net de contraste $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ pour tous les échantillons étudiés

Nous avons aussi montré que, quelque soit l'état de déformation de la couche de GaPN (contrainte ou relaxée plastiquement), les couches de GaPN apparaissent plus brillantes que les couches de GaP.

Pour tenter d'expliquer cette inversion de contraste, nous avons tout d'abord cherché à estimer l'effet de la déformation de la couche de GaPN (toujours en tension sur GaP) sur le contraste HAADF. La couche de GaPN est déformée d'une façon pseudomorphique sur GaP ce qui signifie que le paramètre de maille dans le plan de GaPN est équivalent à celui de GaP. En revanche, dans la direction perpendiculaire au plan de croissance, le paramètre de maille de GaPN subit une déformation ϵ où

$$a_{\perp}^{GaPN} = a_{\perp}^{GaP}(1 - |\epsilon|)$$

. Le volume élémentaire d'une maille de GaPN peut donc s'écrire:

$$v_{maille}^{GaPN} = v_{maille}^{GaP}(1 - |\epsilon|)$$

. L'intensité HAADF par unité de volume élémentaire s'exprime alors:

$$I_{maille}^{GaPN} = \frac{\sum_i Z_i^2}{v_{maille}^{GaPN}}$$

(La somme des Z_i^2 se fait sur tous les centres diffusant présents dans la maille élémentaire). Le rapport des intensités HAADF entre GaPN et GaP vaut donc:

$$\frac{I_{maille}^{GaPN}}{I_{maille}^{GaP}} = \frac{\sum_i Z_i^2(GaPN)}{\sum_i Z_i^2(GaP)} \frac{v_{maille}^{GaP}}{v_{maille}^{GaPN}} = \frac{Z_{Ga}^2 + (1-x)Z_P^2 + xZ_N^2}{Z_{Ga}^2 + Z_P^2} \left(\frac{1}{1 - |\epsilon|} \right) \quad (5.1)$$

où Z_{Ga} , Z_P et Z_N sont les numéros atomiques de Gallium, Phosphore et d'azote respectivement et x la concentration en azote en site substitutionnel qui sera dans notre cas déterminée par diffraction X.

A partir de cette formule, nous avons calculé le rapport $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ pour certaines structures (S1273, S1473, S1474, S1701) ayant des valeurs de déformations différentes. Nous avons alors comparé les rapports des intensités calculés (points rouges) aux valeurs expérimentales (points noirs) déterminées à partir des images HAADF (voir figure 5.22).

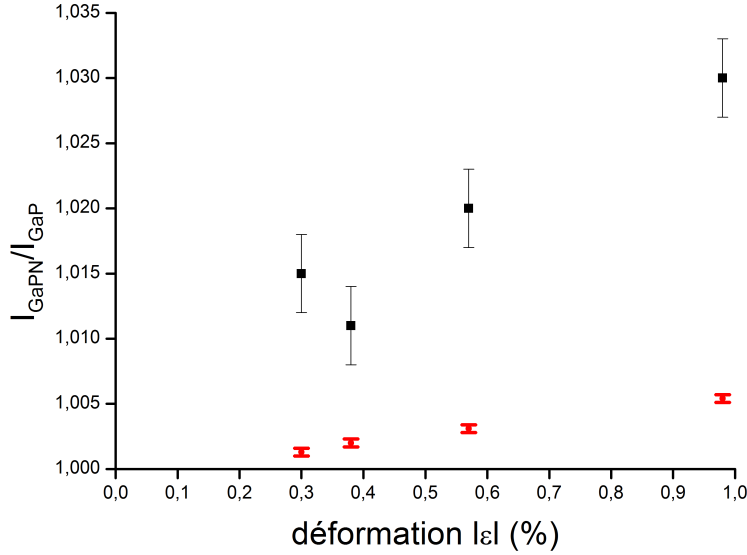


Figure 5.22: Évolution du rapport de contraste HAADF $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ en fonction de la déformation ϵ . Ce rapport a été déterminé à partir des images STEM-HAADF (points noirs) et calculé en fonction de la déformation et de la composition chimique déterminée par diffraction X et en appliquant une diffusion purement de type Rutherford (points rouges)

A partir des mesures HAADF, la tendance globale est une augmentation du contraste avec la déformation (bien que les couches s'enrichissent en azote atome plus léger que le phosphore). Cette même tendance est reproduite via l'équation (5.1). Toutefois, cette déformation n'explique pas totalement ce contraste. Les rapports mesurés sont supérieurs à ceux calculés à partir de la déformation de la maille même si l'évolution va dans le même sens. Il y a donc d'autres facteurs responsables à cet inversement de contraste particulier.

Un tel effet a été aussi observé dans les structures GaAs/GaAsN. Grieb et al. [125], [126] ont observé des couches GaNAs plus brillantes que les couches GaAs. Ils attribuent ce contraste HAADF inversé aux déplacements atomiques statiques. Le déplacement atomique statique se traduit par un déplacement des atomes de leurs positions d'équilibre dans la maille du fait de la forte différence des rayons atomiques entre les éléments III, V avec l'azote. Dans la maille GaNAs, la présence d'azote oblige les atomes de Gallium à se décaler par rapport à leur position d'équilibre dans la maille. Ce désordre contribue au signal diffusé à fort angle ce qui va augmenter le signal HAADF des couches GaAsN (par rapport aux couches GaAs). Toujours dans le cas de GaAsN, Herrera et al. [127] attribuent également le contraste STEM-HAADF aux déplacements atomiques statiques. Pour des concentrations comprises entre 0.5% et 2% estimées par EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), ces auteurs associent la distorsion de la maille de GaNAs due aux déplacements atomiques statiques à une augmentation du facteur de Debye Waller effectif de toute la maille. Cet effet de déplacement atomique statique

va donc augmenter la diffusion de type Rutherford. Cependant, ils ont montré que l'effet des déplacements atomiques statiques impacte l'intensité HAADF principalement pour des très faibles épaisseur de lame mince ($< 30\text{nm}$). Ces auteurs ont montré, à l'aide de simulations DFT que ces déplacements sont majoritairement dus à une agglomération locale d'atomes d'azote en sites substitutionnels. Par ailleurs, ils ont également mis en évidence, toujours à l'aide de simulation que les atomes d'azote en sites interstitiels ne contribuent pas au contraste HAADF. Par ailleurs, Grillo et al. [128] ont également montré que l'effet des déplacements disparaît complètement pour des épaisseurs de lame mince supérieures à 100nm . Dans notre cas, nous avons travaillé avec des lames d'épaisseur variable entre 100 et 500nm et mis en avant que, quelque soit l'épaisseur traversée, le rapport $\frac{I_{\text{GaPN}}}{I_{\text{GaP}}}$ est toujours constant. La déformation de la maille induite par l'incorporation d'azote (en site substitutionnel phosphore et en concentration déterminée par diffraction X), même si elle va dans le bon sens, n'explique pas à elle seule l'évolution du contraste observé expérimentalement (figure 5.22). La présence d'atome d'azote en site interstitiel ne semble pas non plus expliquer ce contraste. Une estimation de la concentration en azote interstitiel peut être faite à partir de l'équation (5.1) (contraste HAADF proportionnel à la somme au carré des numéros atomiques des centres diffusant présent de la maille). Tout en conservant le volume et la déformation de la maille, il faudrait environ 15% d'azote en site interstitiel pour approcher le contraste observé pour une déformation de 0.6% et un rapport $\frac{I_{\text{GaPN}}}{I_{\text{GaP}}} = 1.020$. Une telle quantité serait bien-sûr détectable par analyse EDX et impacterait de façon notable la DRX, ce qui n'est absolument pas le cas.

Par contre, un atome d'azote en interstitiel peut favoriser la présence d'atomes de gallium en anti-site (gallium en site V) voire en site interstitiel. A partir du même calcul d'intensité HAADF (équation (5.1)), on peut estimer à 1.25% de Gallium en anti-site ou 0.9% en site interstitiel pour obtenir le rapport expérimental $\frac{I_{\text{GaPN}}}{I_{\text{GaP}}} = 1.020$.

Dagnelund et al. [129] [130] ainsi que Izadifard et al. [131], à partir d'études en magnétorésistance optique de structures GaPN/GaP et GaAsN/GaAs, proposent l'incorporation d'atome de gallium en anti-site, voire en position interstitiel pour expliquer leurs résultats. La présence des atomes de Gallium en anti-site et/ou en site interstitiel, même en très faible quantité, peut facilement expliquer le contraste inversé. Ce contraste HAADF étant essentiellement gouverné par les atomes les plus lourds (voir équation (5.1)), l'insertion d'atomes de gallium soit en site substitutionnel du phosphore, soit en site interstitiel, dans les couches GaPN impacte plus efficacement le contraste HAADF que les effets précédemment étudiés sur l'atome d'azote. Les mesures par analyse EDX que nous avons réalisées ne sont malheureusement pas suffisamment précises pour confirmer (ou pour infirmer) cette hypothèse d'une façon définitive. Il faudrait réaliser une analyse quantitative avec une résolution meilleure que le pourcent atomique et faire la comparaison avec les résultats DRX qui permettrait de savoir si on s'écarte des stoechiométries substitutionnelles.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de comprendre l'origine du contraste HAADF (plus brillant) des couches GaPN par rapport à celle de GaP. Nous avons montré que le contraste augmente avec l'incorporation d'azote et donc avec la déformation. Ce contraste HAADF ne dépend pas de la température de croissance ni d'un recuit ultérieur des couches. L'état de contrainte des couches GaPN (pseudomorphique en tension sur GaP ou relaxée plastiquement) ne modifie pas ce contraste des couches GaPN. En revanche, ce rapport des intensités HAADF $\frac{I_{\text{GaPN}}}{I_{\text{GaP}}}$ dépend de deux paramètres: la déformation de la maille de GaPN par rapport à celle de GaP et les défauts ponctuels engendrés par la présence d'azote. Toutefois, il est difficile de conclure d'une façon définitive sur l'origine du contraste des couches GaPN par rapport à GaP. L'état de déformation

de la couche, liée à l'incorporation d'azote en site V, n'est pas suffisant pour expliquer ce contraste. Les effets de désordre d'alliage (entraînant des déplacements atomiques statiques) semblent avoir surtout un effet pour des épaisseurs de lame très fines, d'après les travaux de Grillo et al. [128]. Or, pour la gamme d'épaisseur dans laquelle nous avons travaillé (entre 100 et 250nm généralement), les effets liés au désordre d'alliage ne sont à priori pas effectifs. Une autre hypothèse pour expliquer le contraste des couches GaPN serait l'incorporation de défauts ponctuels comme des atomes de gallium en positions interstitielles, voire en site substitutionnel du phosphore. Effectivement, il suffit de très peu de gallium en site interstitiel pour espérer une inversion de contraste. Malheureusement, nos différentes analyses combinant la diffraction X, STEM et EDX ne permettent pas de montrer cet effet vu la très faible quantité de défauts ponctuels (si elle existe) pouvant expliquer le contraste inversé.

Des expériences complémentaires de RBS (Rutherford backscattering spectrometry) pourraient permettre de quantifier les concentrations de Gallium en site interstitiel ou en anti-site. Des modélisations de type ab-initio pourraient calculer l'énergie de formation des atomes de Gallium en anti-site et en site interstitiel.

Conclusion

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés structurales des hétérostructures à base de GaSb et de GaP épitaxiées sur silicium. Nous avons utilisé différentes stratégies pour réduire la densité de défauts cristallins étendus et ainsi améliorer la qualité cristalline des structures épitaxiées.

Nous avons montré que l'amélioration de la qualité cristalline de la surface du substrat de silicium est un facteur important pour la réduction de la densité de défauts étendus générées à l'interface GaSb/Si. En effet, en améliorant le protocole de nettoyage des substrats, nous avons limité la génération de macles à l'interface GaSb sur Si jusqu'à une valeur inférieure à 3 micro-macles/ μm .

L'utilisation d'une couche tampon de AlSb améliore aussi la qualité cristalline de GaSb permettant ainsi d'obtenir des couches GaSb quasiment bi-dimensionnelles. Nous avons montré que le mode de croissance de cette couche tampon dépend beaucoup de la température de croissance. Pour une température entre 440 et 450 °C, la couche AlSb est quasi-2D alors qu'elle est 3D pour des températures supérieures à 500 °C. En effet, en augmentant la température de croissance, la taille des îlots AlSb augmente alors que leur densité diminue. En utilisant cette couche, on favorise la formation des liaisons Al-Si qui améliore la qualité cristalline de GaSb en favorisant une croissance bi-dimensionnelle. Dans ce contexte, on pourrait envisager l'insertion d'une monocouche d'indium avant la croissance de AlSb pour minimiser l'énergie de surface et favoriser encore plus le mode de croissance 2D (effet surfactant de l'indium) [132] [133].

Le déficit majeur dans la croissance de GaSb sur silicium est de réduire la densité de dislocations résiduelles due au fort désaccord paramétrique couche/substrat. Dans ce contexte, nous avons utilisé un super-réseau contraint (GaSb/AlSb) de 15 périodes et d'épaisseur 150nm afin de réduire la densité de dislocations résiduelles. Le but était est de réduire cette densité le plus près possible de l'interface GaSb/silicium. En utilisant ce type de super-réseaux, nous avons réduit la densité de dislocations de 10^{10} dislocations/ cm^{-2} proche de l'interface ($\sim 33nm$) jusqu'à 4×10^8 dislocations/ cm^{-2} pour une structure d'épaisseur 1.4 μm . Nous avons montré que l'efficacité (de 150nm d'épaisseur) est d'autant meilleure qu'il est placé à proximité immédiate de l'interface. Nous avons aussi constaté un effet bénéfique du super-réseau sur la fermeture des domaines d'inversion, et donc une diminution sensible de la densité de parois d'inversion dans toute la couche épitaxiée. Ces défauts engendrent une rugosité qui dégradent la qualité cristalline des structures épitaxiées et diminuent ainsi le signal de photoluminescence des zones actives.

Dans notre cas, nous avons utilisé un super réseau GaSb/AlSb dont le désaccord moyen est de 0.325%, où nous avons dû limiter le nombre de périodes, et donc l'épaisseur totale du super-réseau, de façon à éviter toute relaxation plastique. Afin d'augmenter considérablement l'épaisseur du super-réseau, et donc son efficacité globale sur la densité de dislocations résiduelles, comme sur celle des parois d'inversion, une perspective intéressante serait d'utiliser des super-réseaux à contrainte compensée de type InGaSb/AlGaSb ou InGaSb/GaAsSb. L'objectif est de réduire la densité de dislocations à 10^6 dislocations/ cm^2 pour une épaisseur la plus faible possible.

Pour mieux comprendre nos observations expérimentales, nous avons développé un modèle simple de recombinaison géométrique des dislocations traversantes. Ce modèle phénoménologique nous a permis de reproduire l'évolution expérimentale de la densité de dislocations en fonction de l'épaisseur. Les ingrédients clés dans ce modèle sont les interactions entre dislocations qui permettent leur déplacement jusqu'à leur annihilation. Nous nous sommes appuyés sur l'évolution expérimentale de la densité de dislocations avec l'épaisseur des couches GaSb (mesurée par microscopie électronique) pour définir un rayon d'interaction entre dislocations ainsi qu'un déplacement moyen des dislocations inversement proportionnel à leurs distances avec leurs voisines. On définit également un rayon critique de recombinaison (annihilation) entre deux dislocations. On montre ainsi l'augmentation du rayon d'interaction entre dislocations dans les structures incluant un super-réseau contraint GaSb/AlSb.

Ainsi, cette étude nous a permis de montrer que la dynamique des dislocations (et donc leur probabilité de recombinaison) pourra augmenter en utilisant d'autres types de super-réseaux. Le contrôle du mode de croissance (s'approcher du 2D dès le début de croissance) permettra également de réduire la densité de dislocations résiduelles.

Il est évident que notre approche est bien moins complète que celles présentes dans la littérature. Pour aller plus loin, il faudrait maintenant prendre en compte de nombreux paramètres tels que la nature des dislocations (type de vecteur de Burgers, ligne des dislocations). Une distribution aléatoire d'îlots AlSb à l'interface est aussi envisageable pour mieux s'approcher de la réalité.

Concernant les hétérostructures à base de GaP, les défauts structuraux présents dans les couches minces de GaP épitaxiées sur substrat silicium (001) sont essentiellement les parois d'inversion associées à la présence de domaines d'inversion et les micro-macles. Le très faible désaccord paramétrique existant entre le GaP et le silicium fait qu'il faut dépasser la centaine de nanomètres pour commencer à observer la relaxation plastique et la formation des dislocations d'accommodation.

Nous avons tout d'abord mis en évidence l'importance du début de croissance sur la réduction de la densité de macles. En diminuant, en tout début de croissance, la première couverture en gallium de 100% à 75%, nous avons réussi à réduire de 75% le volume maclé, diminuant fortement la densité de micro-macles présentes dans la couche. Cette couverture de 75% de gallium n'a pas permis de modifier la taille et la densité des domaines d'inversion.

Pour limiter la présence des parois d'inversion, nous avons étudié l'influence de la vicinalité du substrat de silicium, la température de croissance et l'insertion de fines couches contraintes. Nous avons montré que, dans notre cas, l'emploi d'une surface fortement vicinale (vicinalité 6° selon la direction [110]) limitait considérablement le diamètre initial des domaines d'inversion (par comparaison à la même croissance réalisée sur surface d'orientation nominale), et que ceux-ci se refermaient en très grande majorité après une épaisseur épitaxiée d'une vingtaine de nanomètres. Nous avons également cherché à comprendre le rôle de la température de croissance sur la fermeture des domaines d'inversion en cours de croissance. Nous avons surtout mis en évidence une forte rugosité des couches épitaxiées à haute température (600°C), du fait d'une forte diminution de la vitesse de croissance au niveau de l'émergence des parois. Cet effet n'est pas observé à plus faible température d'épitaxie. Nous avons également mis en évidence le rôle bénéfique de l'insertion de quelques fines couches contraintes (d'alliage $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{P}$ mais aussi $\text{GaAs}_{0.2}\text{P}_{0.8}$) sur la fermeture des domaines d'inversion. Au final, pour notre meilleur structure (d'environ 220nm d'épaisseur), la densité de parois débouchant en surface est d'environ 1 parois/ μm . La même structure réalisée sans insérer de couches contraintes montre une densité cinq fois plus importante de parois émergeant en surface. Il reste maintenant à comprendre le rôle exact de ces fines couches contraintes sur la fermeture des domaines d'inversion (et la "facilité" des parois d'inversion à changer de plan au niveau de ces couches contraintes). On

pourrait aussi changer encore la composition chimique de l'alliage en utilisant des couches contraintes InGaP, mais aussi en faisant varier le signe de la contrainte en utilisant des fines couches de GaPN. On peut aussi s'interroger sur l'intérêt de multiplier ces couches contraintes au cours de la croissance, via par exemple l'introduction de super-réseaux à contraintes compensées.

Nous essayerons dans la suite de supprimer la génération de parois d'inversion en utilisant des substrats de silicium légèrement désorientés et des conditions de croissance bien déterminées (température de croissance entre 500 ° C et 600 ° C pour la croissance par MBE et 350 ° C pour la croissance par MEE). L'objectif est de supprimer les parois d'inversion ou de fermer très tôt les domaines d'inversion afin d'avoir un mono-domaine dès les premières dizaines de nanomètres, comme pour l'équipe de K. Volz qui a réussi à fermer tous les domaines à 40nm de l'interface, il est vrai en utilisant une croissance par MOCVD (préparation des substrats de silicium par recuit in-situ sous flux d'hydrogène à 900 ° C) [70].

En dernière partie, nous avons essayé de comprendre l'origine du contraste HAADF (plus brillant) des couches GaPN par rapport à celles de GaP. Nous avons montré que le contraste augmente avec l'incorporation d'azote et donc avec la déformation. Ce contraste HAADF ne dépend pas de la température de croissance ni d'un recuit ultérieur des couches. L'état de contrainte des couches GaPN (pseudomorphique en tension sur GaP ou relaxée plastiquement) ne modifie pas ce contraste des couches GaPN. En revanche, le rapport des intensités HAADF $\frac{I_{GaPN}}{I_{GaP}}$ dépend de deux paramètres: la déformation de la maille de GaPN par rapport à celle de GaP et les défauts ponctuels engendrés par la présence d'azote. Toutefois, il est difficile de conclure d'une façon définitive sur l'origine du contraste des couches GaPN. L'état de déformation de la couche, liée à l'incorporation d'azote en site V, n'est pas suffisant pour expliquer ce contraste. Les effets de désordre d'alliage (entraînant des déplacements atomiques statiques) semblent avoir surtout un effet pour des épaisseurs de lame très fines, comme le montrent les travaux de Grillo et al. [128]. Or, pour la gamme d'épaisseur dans laquelle nous avons travaillé (entre 100 et 250nm), les effets liés au désordre d'alliage ne sont à priori pas effectifs. Une autre hypothèse pour expliquer le contraste des couches GaPN serait l'incorporation de défauts ponctuels comme des atomes de gallium en positions interstitielles, voire en site substitutionnel du phosphore. Effectivement, il suffit de très peu de gallium en site interstitiel pour espérer une inversion de contraste. Malheureusement, nos différentes analyses combinant la diffraction X, STEM et EDX ne permettent pas de montrer cet effet vu la très faible quantité de défauts ponctuels (si elle existe) pouvant expliquer le contraste inversé.

Des expériences complémentaires par RBS (Rutherford backscattering spectrometry) pourraient permettre de quantifier les concentrations de Gallium en site interstitiel ou en anti-site. Des modélisations de type ab-initio pourraient nous permettre d'estimer l'énergie de formation des atomes de gallium en anti-site comme en site interstitiel (associé à un atome d'azote en site V), et ainsi commencer à valider cette hypothèse.

Appendix A

Diffraction des rayons X

La détermination des paramètres de maille des matériaux (chapitre 2) ainsi que la composition en azote des couches GaPN (chapitre 5) a été réalisée grâce à la diffraction des rayons X.

A.1 Principe

Le principe est basé sur la diffusion élastique des Rayons X par les atomes. Quand un photon X rencontre un atome, il est diffusé avec la même longueur d'onde dans toutes les directions de l'espace [17].

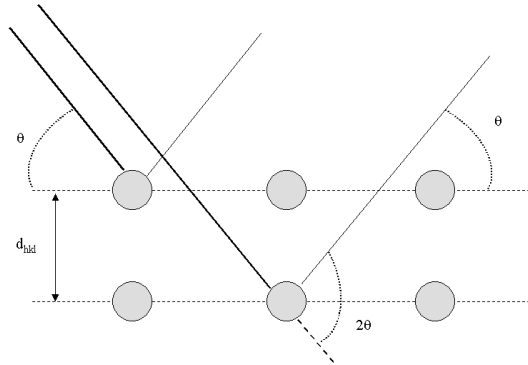


Figure A.1: Diffusion élastique et interférences constructives: loi de Bragg.

Dans un matériau cristallin, les photons X diffusés par les atomes interfèrent (la distance inter-atomique étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X) et on observe des interférences constructives quand la relation de Bragg est satisfaite.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{A.1})$$

où:

d_{hkl} est la distance interréticulaire du plan (hkl).

θ est l'angle d'incidence des rayons X. λ est la longueur d'onde des rayons X. n est l'ordre de la diffraction (n entier).

A.2 Diffractomètre

Le diffractomètre utilisé est constitué d'une source de rayons X, d'un monochromateur qui sert à obtenir un faisceau de rayons X monochromatique (raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre, avec $\lambda = 0.1540597 \text{ nm}$). Le faisceau frappe l'échantillon sous une incidence θ et les rayons diffractés sont récupérés par le détecteur. Il est ainsi possible d'estimer des variations de paramètres de maille avec une résolution de 10^{-4} nm . En intercalant un cristal d'analyse, pour avoir une meilleure séparation de pics proches (diffractomètre haute résolution), la résolution peut aller jusqu'à 10^{-5} nm .

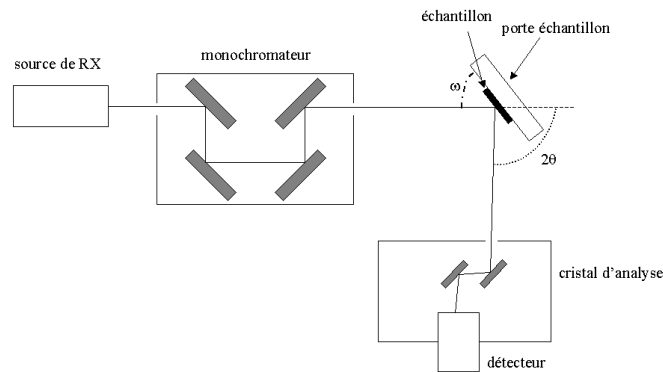


Figure A.2: Schéma de principe du diffractomètre à haute résolution.

A.3 Spectres

A.3.1 La rocking curve

Une rocking curve est une courbe donnant l'intensité diffractée en fonction de l'angle ω autour de la réflexion (hkl) (ω est l'angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon). L'intensité diffractée est proportionnelle au module carré du facteur de structure F_{hkl} pour le plan (hkl). Plus le pic est étroit, plus la couche correspondante est épaisse.

L'élargissement des pics de diffraction peut être dû à une variation de composition, de la mosaïcité (variation locale d'orientation) ou à la présence de défauts cristallins étendus (dislocations, parois d'inversion).

En effet, une rocking-curve représente la projection de l'intensité collectée à l'intérieur du volume de diffraction, volume délimité par l'acceptance du détecteur et par le domaine angulaire exploré autour du noeud hkl.

Deux procédures d'enregistrement permettent de distinguer les causes de l'élargissement des pics de diffraction, en réduisant l'acceptance du détecteur à l'aide d'un analyseur:

- l'omega-scan (ω -scan).
- l'omega/2theta-scan ($\omega/2\theta$ -scan).

L'omega-scan

Dans cette procédure, l'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre, le détecteur restant lui à la position fixe 2θ par rapport au faisceau incident. Cela correspond à l'exploration du réseau réciproque le long d'un cercle centré à l'origine du réseau réciproque, ce qui revient à

se déplacer dans le plan diffractant. On obtient alors l'élargissement angulaire des noeuds du réseau réciproque, donc des informations sur la courbure du cristal, la mosaïcité, les ondulations de surface et d'interfaces.

L'omega/2theta-scan

L'échantillon tourne toujours autour de l'axe du goniomètre, mais cette fois-ci, le détecteur n'est plus fixe, il se déplace (balayage en 2θ) à une vitesse angulaire double de celle de l'échantillon (balayage en ω). Cela équivaut à explorer le réseau réciproque radialement à partir de l'origine du réseau réciproque (le long du rayon d'un cercle centré à l'origine du réseau réciproque), c'est-à-dire, perpendiculairement au plan diffractant. On obtient des renseignements sur les variations de contrainte.

A.3.2 Cartographie de l'espace réciproque: le Mapping

En combinant l'omega-scan et l'omega/2theta-scan, on obtient alors un mapping. Le mapping consiste à dresser une carte des intensités diffractées selon 2 directions de l'espace réciproque. L'analyseur sélectionne une direction de l'espace réciproque. Les intensités diffractées le long de cette direction (comme pour la rocking curve), et on explore la direction orthogonale en se décalant de $\Delta\omega$ à chaque scan.

Du mapping, on peut visualiser directement l'état de relaxation d'une couche et l'élargissement des noeuds peut fournir des indications sur la qualité des couches (comme la densité de dislocations).

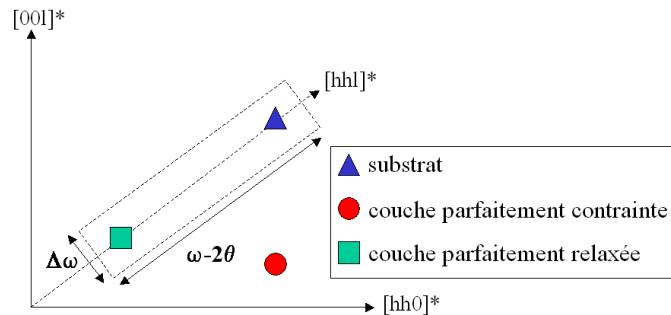


Figure A.3: Schématisation d'une cartographie de l'espace réciproque (mapping) selon la direction $[hhl]$. Visualisation de l'état de relaxation pour une couche de paramètre de maille plus grand que celui du substrat.

A.4 Détermination des paramètres de maille

On peut calculer les paramètres de maille dans le plan (a_{\parallel}) et (a_{\perp}) soit en utilisant le rocking curve ou en utilisant le mapping. Pour de bonnes conditions de détection, on choisit les réflexions (004) et (115) pour accéder aux paramètres de mailles du matériau.

A.4.1 Paramètre de maille perpendiculaire à l'interface a_{\perp}

On utilise le mapping ou la rocking curve ($\omega - 2\theta$ scan) de la réflexion (004):

Le substrat (ici le silicium) a une maille cubique:

$$d_{hkl}^S = \frac{a_s}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

. Pour (hkl) qui vaut (004):

$$d_{004}^S = \frac{a_S}{4}$$

La couche a une maille quadratique, puisqu'on ne connaît pas son taux de contrainte:

$$d_{hkl}^C = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a_{\parallel}}\right)^2 + \left(\frac{k}{a_{\parallel}}\right)^2 + \left(\frac{l}{a_{\perp}}\right)^2}}$$

qui devient pour (004):

$$d_{004}^C = \frac{a_{\perp}}{4}$$

De plus,

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{\perp} - a_S}{a_S}$$

D'après la relation de Bragg, on arrive à

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\sin \theta_C - \sin \theta_S}{\sin \theta_S}$$

et

$$a_{\perp} = a_S + a_S \frac{\Delta a}{a}$$

Ainsi, connaissant le paramètre de maille a_S et l'écart angulaire entre les pics du substrat et de la couche, on remonte au paramètre a_{\perp} de la couche.

A.4.2 Paramètre de maille parallèle à l'interface a_{\parallel}

On utilise le mapping ou la rocking curve ($\omega - 2\theta$ scan) de la réflexion (115):

De la même façon que pour la réflexion (004), on a pour la réflexion (115):

$$d_{hkl}^S = \frac{a_S}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

. Pour (hkl) qui vaut (115):

$$d_{115}^S = \frac{a_S}{\sqrt{27}}$$

Pour la couche, cela donne pour (115):

$$d_{115}^C = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{2}{a_{\parallel}}\right)^2 + \left(\frac{25}{a_{\perp}}\right)^2}}$$

D'où

$$a_{\parallel} = \sqrt{\frac{2(d_{115}^C a_{\perp})^2}{a_{\perp}^2 - 25(d_{115}^C)^2}}$$

Avec la relation $\frac{\Delta d}{d} = \frac{d_{115}^C - d_{115}^S}{d_{115}^C}$ et la relation de Bragg, on a accès à d_{115}^C , et ainsi on peut déterminer a_{\parallel} connaissant a_{\perp} .

Appendix B

Détection des parois d'inversion et des macles par microscopie électronique en transmission

B.1 Contraste des défauts en microscopie électronique en transmission à balayage (STEM)

La microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) est basée sur un mode sonde ou mode de balayage du faisceau incident sur l'échantillon [134] [135] [136] [137] [138]. Les images STEM sont obtenues par le balayage de l'échantillon par un faisceau convergent. Ce faisceau électronique se caractérise par un angle de convergence et une intensité. L'utilisation d'un correcteur d'aberration géométrique (correcteur d'aberration sphérique ou " C_s ") permet d'obtenir une sonde cohérente sur plus de 30 mrad et d'obtenir une résolution jusqu'à l'angstrom, voire moins. La taille de la sonde dans notre microscope, JEOL 2200FS, est de 1 Å. Pour acquérir une image, cette sonde balaye la zone d'intérêt point par point et pour chaque position de la sonde on collecte les électrons transmis à un certain angle à l'aide d'un détecteur annulaire. L'un des atouts de ce mode est le fait qu'on peut recueillir plusieurs signaux à chaque position de la sonde qui contiennent différents types d'informations qui restent corrélées spatialement. Notons que dans le cas des matériaux cristallisés la présence des électrons diffusés élastiquement peut être à l'origine du contraste spécifique de diffraction (contraste de Bragg); c'est les cas des électrons diffusés élastiquement captés par le détecteur BF mais également par le détecteur ADF, si l'angle de collection n'est pas très important (dans notre cas pour une sonde de convergence 30mrad, l'angle de collection $\theta < 40$ mrad)(voir figureB.1). Pour des angles $\theta > 50$ mrad, on collecte essentiellement les électrons diffusés élastiquement qui n'ont plus de relation de phase entre eux et le mode correspondant devient incohérent. Ce mode est dénommé mode champ sombre annulaire à grand angle (ou «High Angle Annular Dark Field» en anglais voir figureB.1). L'absence des effets de cohérence dans les images enregistrées dans le mode HAADF facilite l'interprétation du contraste de ces images, surtout pour l'étude des matériaux cristallins.

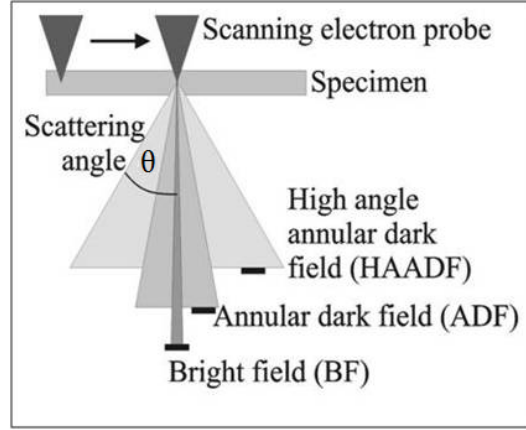


Figure B.1: Schéma illustrant le principe du mode STEM avec les détecteurs utilisés pour former les images BF, ADF et HAADF. θ est l'angle de diffusion.

En microscopie STEM, le mode d'imagerie STEM-BF est le plus adapté pour les observations des défauts puisqu'il présente un contraste de diffraction. Ce contraste est équivalent à celui de mode d'imagerie TEM-BF. On s'intéresse à la détection de parois d'inversion et de macles par imagerie STEM-BF.

Les macles sont des défauts d'empilement correspondant à une rotation de 180° autour d'une direction $\langle 111 \rangle$. Dans les images STEM-BF et TEM, elles se manifestent par la présence de défauts inclinés de 57° par rapport à la surface du substrat (plan de macle $\{111\}$).

Les macles se manifestent par l'apparition des tâches supplémentaires dans le cliché de diffraction (voir figure B.2). Les trainées dans le cliché de diffraction existant entre les différentes tâches sont liées à la diffraction de micro-macles (macles de faible largeur, contenant quelques plans, $< 10\text{nm}$). La direction des trainées dépend des types des plans $\{111\}$ maclés.

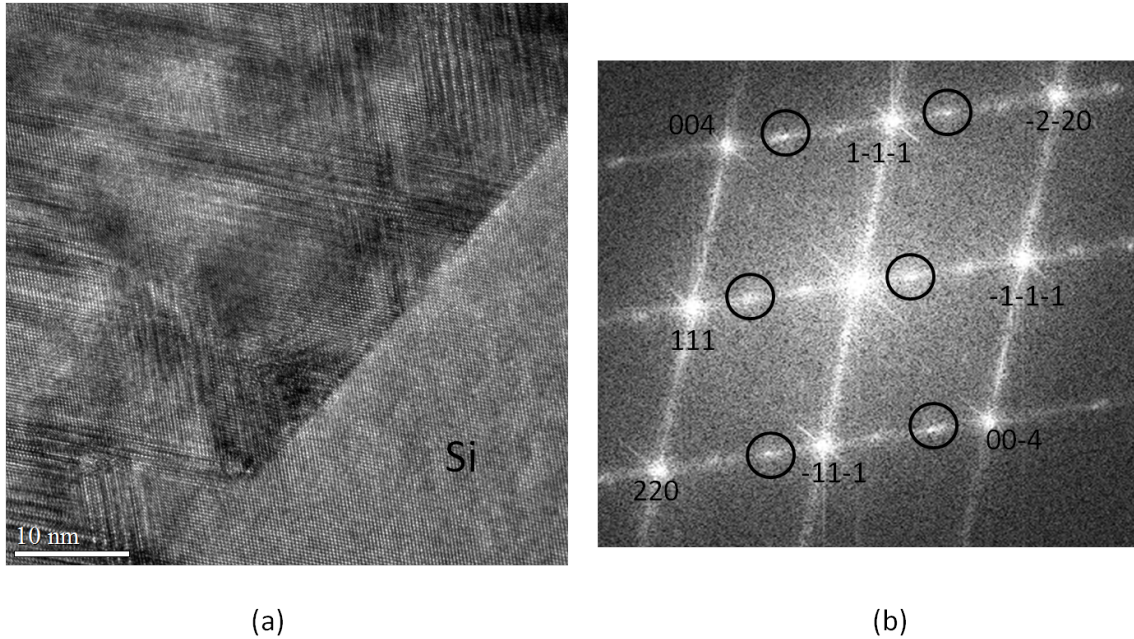


Figure B.2: Image TEM pour une structure à base de GaP/Si montrant une forte densité de macles en (a) et la transformée de Fourier en (b) correspondante montrant des tâches supplémentaires liées aux macles (encadrées en noir). Les trainées diffuses sont associées aux micro-macles.

Les parois d'inversion sont équivalentes à des fautes d'empilement puisqu'elles sont constituées de liaisons III-III ou V-V. Ces défauts montrent un contraste assez équivalent à celui des dislocations en imagerie STEM-BF (champ clair) et TEM champ clair. En effet, le contraste de diffraction est lié au champ de déformation autour des parois qui modifie localement l'intensité des tâches diffractées. Ce champ de déformation lié à la formation de liaisons de même type crée un déphasage de l'onde diffractée (figureB.3).

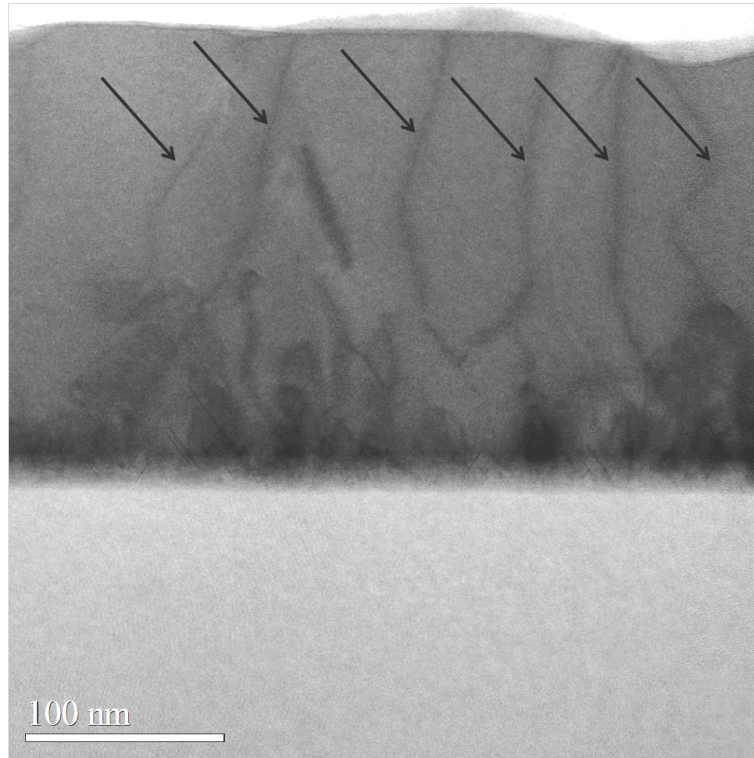


Figure B.3: Image STEM-BF pour une structure à base de GaP/Si montrant des parois traversant toute la structure (indiquées par des flèches).

En HRSTEM-HAADF, on peut identifier facilement un domaine d'inversion par l'orientation du doublet III-V. Dans le domaine d'inversion, ce doublet est orienté dans le sens inverse par rapport à l'orientation du doublet dans le reste du cristal.

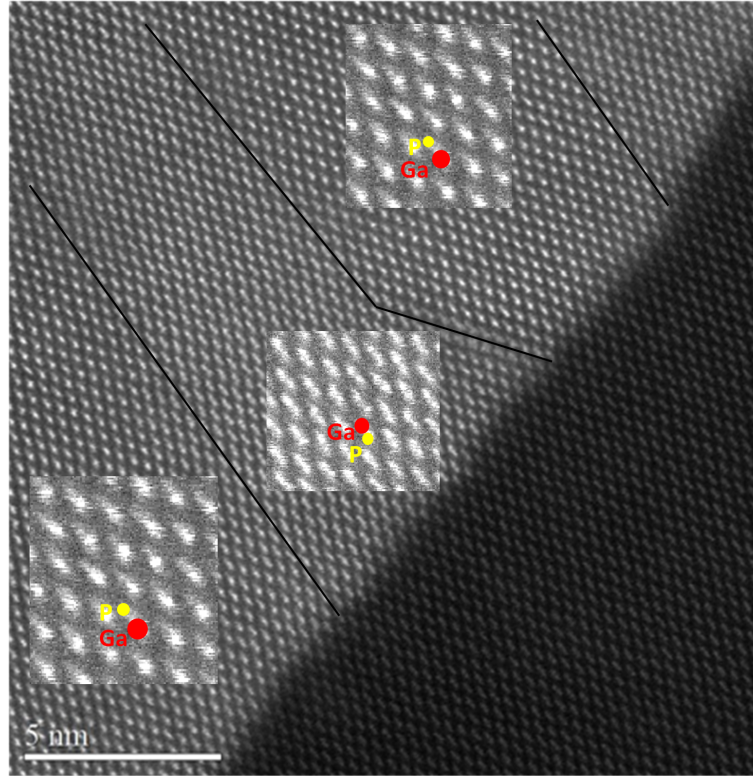


Figure B.4: Image STEM-HAADF en haute résolution pour une structure à base de GaP/Si montrant l'inversion du doublet dans un domaine d'inversion par rapport au reste de la structure.

B.2 Contraste des défauts en microscopie électronique en transmission (TEM)

La différence majeure entre la microscopie électronique en transmission (TEM) et en transmission à balayage (STEM) est la convergence du faisceau d'électrons. On utilise un faisceau convergent dans le mode STEM alors que le faisceau d'électrons est parallèle dans le mode TEM [139].

La plupart des images TEM sont formées à partir du contraste de diffraction de Bragg. On distingue majoritairement deux modes d'imagerie sensible aux défauts: le mode d'imagerie en deux ondes et le mode d'imagerie en faisceau faible.

B.2.1 mode d'imagerie en deux ondes

Pour ce mode d'imagerie, le cristal étudié est orienté par rapport au faisceau incident d'électrons, de sorte que seule une famille de plans cristallographiques est en condition de Bragg. À l'aide d'un diaphragme placé dans le plan focal, on peut sélectionner soit le faisceau diffracté, soit le faisceau transmis pour former une image deux ondes. On obtient alors des images en champ clair en utilisant le faisceau direct. Cependant, en utilisant le faisceau diffracté, on obtient un contraste clair sur fond sombre; c'est le mode d'imagerie en deux ondes en champ sombre.

Pour les images en deux ondes présentées dans ce manuscrit, nous avons sélectionné deux types de faisceaux diffractés : 220 ou 004. Pour le premier type, les modulations de contraste des images sont essentiellement dues à des modulations de déformations, tandis que pour le deuxième type, elles sont essentiellement dues à des modulations de composition et/ou d'épaisseur (plus

précisément, elles sont dues à des variations locales du facteur de structure intégré sur l'épaisseur de la lame mince) [12].

Dans le mode d'imagerie deux ondes, la sélection de famille de plans non maclé (comme 004 ou 220) ne prend pas en compte la diffraction des plans maclés. Donc, les macles apparaissent en noir par rapport au reste du cristal (voir figure B.5 et B.6). On peut inverser ce contraste en sélectionnant la tâche 004 ou 220 du cristal maclé. On aura alors des macles ayant un contraste blanc et le reste du cristal avec contraste noir.

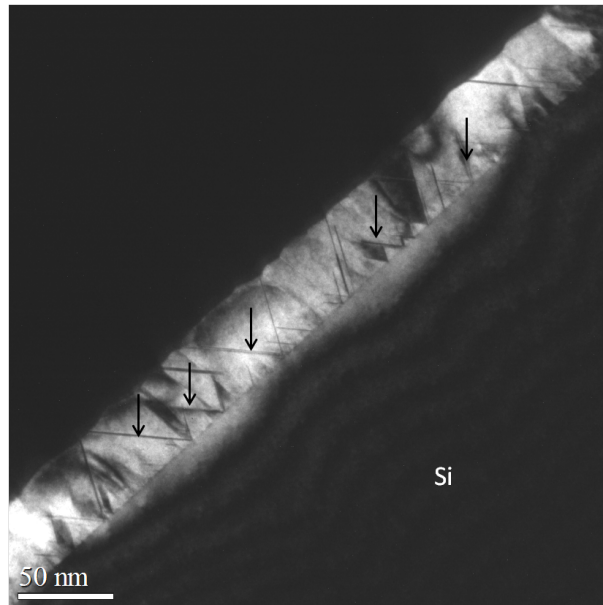


Figure B.5: Image TEM en champ sombre 004 (échantillon orienté en condition de deux ondes) montrant une forte densité du macle dans les deux plans $\{111\}$ inclinés par rapport à la surface (les flèches indiquent quelques macles)

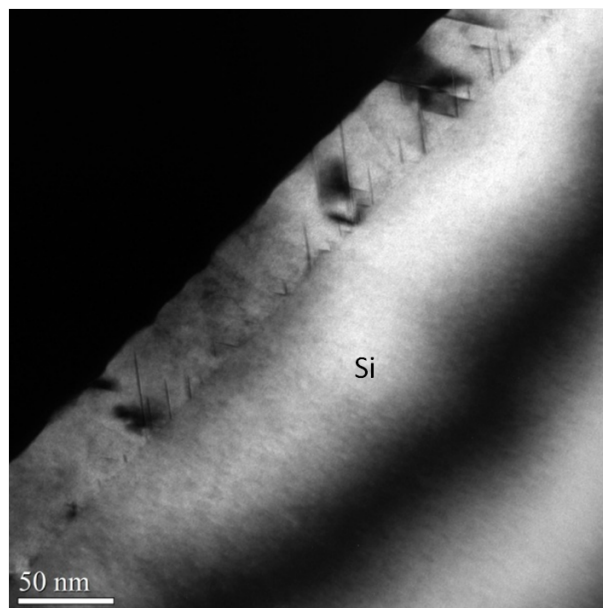


Figure B.6: Image TEM champ sombre 220 montrant une faible densité de macles (défauts présentant un contraste noir).

La technique d'imagerie en deux ondes est la plus adaptée à l'observation des domaines

et parois d'inversion dans le cas de la microscopie électronique en transmission. Une paroi est caractérisée par une translation \vec{R} entre deux domaines. Les amplitudes diffractées par les deux domaines de part et d'autre de la paroi sont déphasées de $2\pi\vec{g}\vec{R}$ où \vec{g} est le vecteur sélectionné pour former l'image en deux ondes [140]. La norme du vecteur de translation dans le cas des semi-conducteurs III-V est assez faible. Rasmussen et al. [141] ont déterminée une valeur du vecteur de translation \vec{R} égale à $0.19 \pm 0.03\text{\AA}$ pour GaAs/Si. Pour GaP/Si, D.Cohen et C.B.Carter [142] ont déterminé une valeur de translation de $0.23 \pm 0.03\text{\AA}$. Dans le mode d'imagerie deux ondes, les domaines d'inversion sont distingués par un contraste sombre puisqu'ils sont en rotation de 180° autour de $\langle 110 \rangle$. On peut distinguer facilement la présence de domaines d'inversion en sélectionnant des tâches polaires comme 002 ou 004. En effet, en utilisant par exemple les tâches 002 et $00\bar{2}$, on inverse le contraste des domaines d'inversion. Pendant leurs travaux de thèse, A.C. Lin [143] ainsi que I. Németh [16] ont montré l'inversion de contraste des structures à base de GaP/Si (voir figures B.7 et B.8).

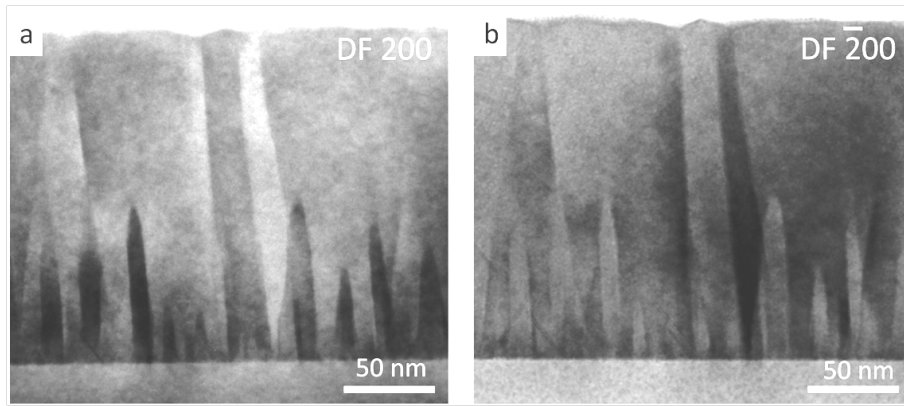


Figure B.7: Image TEM champ sombre 002 en (a) et $00\bar{2}$ en (b) montrant l'inversion de contraste des domaines d'inversions [143].

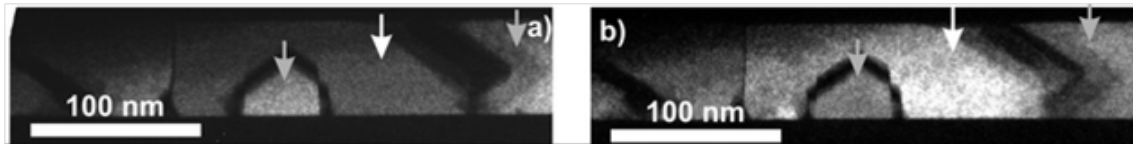


Figure B.8: Image TEM champ sombre 002 en (a) et $00\bar{2}$ en (b) montrant l'inversion de contraste des domaines d'inversions indiqué par des flèches [16]

La figure B.9 montre une image TEM en deux ondes 004 pour une structure à base de GaP/Si. Les domaines indiqués par des flèches sont équivalents par contre leur contraste est différent. Ce changement de contraste dépend des effets de diffusion dynamique. En effet, l'intensité de la tâche sélectionnée dépend de l'épaisseur traversée et son facteur de structure ainsi que la longueur d'extinction correspondante. En utilisant des simulations, I. Németh [16] a montré la variation de l'intensité des tâches 002 et 111 en fonction de l'épaisseur. Il a montré une forte variation d'intensité dans une gamme d'épaisseur jusqu'à 140nm (voir figure B.10).



Figure B.9: Image TEM champ sombre 004 montrant des domaines d'inversion dans les structures à base de GaP/Si. Les flèches indiquent deux domaines avec différents contrastes.

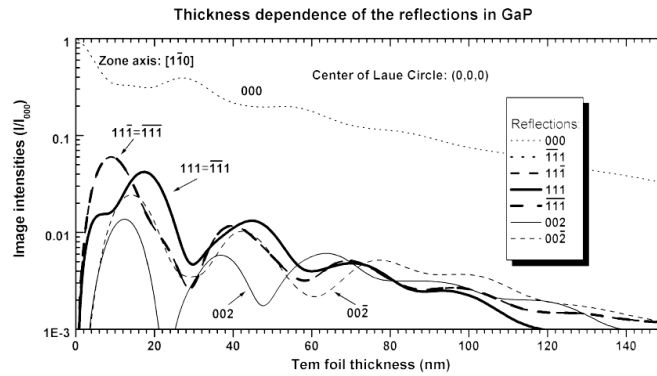


Figure B.10: Intensités des réflexions $\{002\}$ et $\{111\}$ dans GaP en fonction de l'épaisseur [16].

B.2.2 mode d'imagerie en faisceau faible

Le mode faisceau faible permet d'obtenir un contraste très fin des défauts structuraux contenus dans les matériaux cristallins [12]. Pour décrire cette méthode, nous allons nous baser sur le cas particulier de nos images en faisceau faible. C'est une tache de diffraction de type (220) ou (004) qui a été systématiquement sélectionnée pour former ces images (il s'agit donc d'images en champ sombre). Ainsi, ce sont les électrons diffractés par les plans $\{220\}$ (ou $\{004\}$) qui contribuent à l'intensité des images. Cependant, ce ne sont pas ces plans qui étaient orientés en condition de Bragg, mais des plans d'indices plus élevés $\{nn0\}$ (ou $\{00n\}$) (où n est un entier) ; c'est pourquoi on parle d'images en faisceau faible : l'intensité diffractée par les plans $\{220\}$ (ou $\{004\}$) est faible. Ce n'est qu'à des endroits où ces plans sont fortement déformés par des défauts (tels que des dislocations et les parois d'inversion) qu'ils seront en condition de Bragg et que l'intensité diffractée sera forte. Dans le cas de dislocations, c'est leur cœur (siège d'une forte déformation) qui sera imagé et pas des zones déformées à plus longue distance comme en mode

deux ondes ; c'est pourquoi le mode faisceau faible est particulièrement adapté à l'observation des dislocations mais également les parois d'inversion (voir figure B.11). Cependant, il est encore difficile de différencier le contraste des parois par rapport aux dislocations (voir figure B.12).

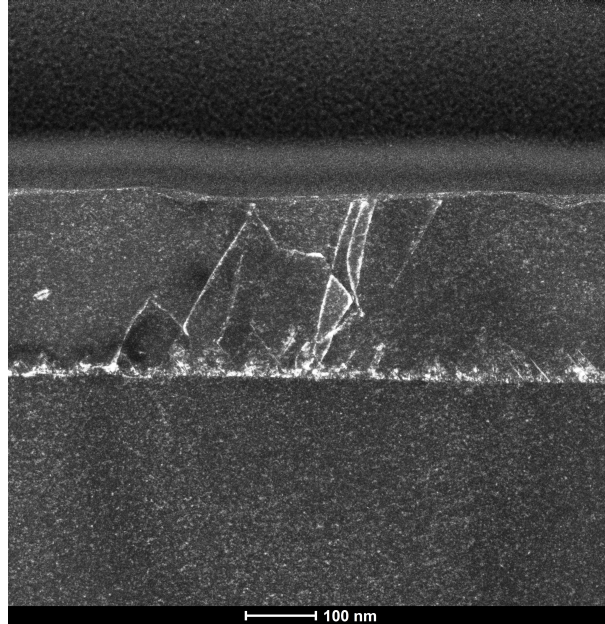


Figure B.11: Image TEM en faisceau faible ($\vec{g}, 3\vec{g}$) 004 montrant un contraste clair des parois et domaines d'inversion dans le cas de GaP/Si.

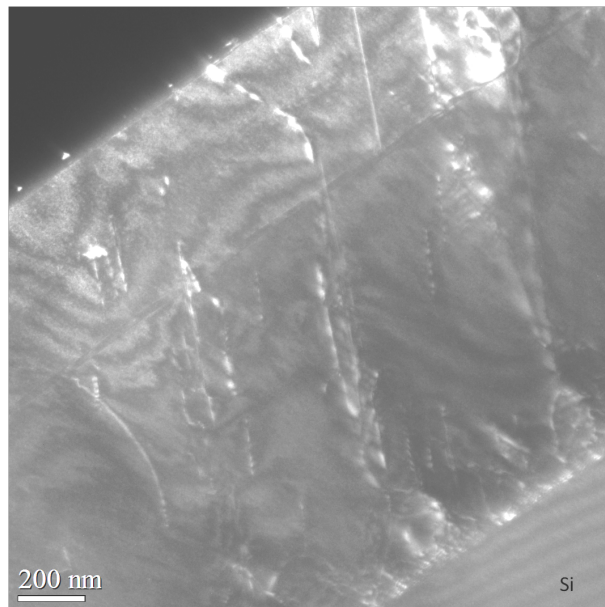


Figure B.12: Image TEM en faisceau faible ($\vec{g}, 3\vec{g}$) 220 montrant une forte densité de dislocations et de parois d'inversion dans le cas de GaSb/Si, . Il est difficile de distinguer dans ce cas le contraste des dislocations de celui des parois d'inversion.

B.3 Préparation des échantillons

Toutes nos observations TEM ont été effectuées en coupe transverse. Pour préparer les observations en coupe, on commence d'abord par cliver une barrette d'environ 1 mm de large. Cette barrette est ensuite amincie suivant la largeur par polissage mécanique, jusqu'à une épaisseur d'environ 30 μm . La lame ainsi obtenue est collée sur une rondelle d'observation de 3 mm de diamètre. L'amincissement final est réalisé par un faisceau d'ions argon accélérés à quelques keV. Ce faisceau abrase la lame mince en son centre jusqu'à ce qu'elle soit percée ; c'est sur le bord de ce trou que se fera l'observation.

Appendix C

Publications et communications

1 Publications

-K. Madiomanana, **M. Bahri**, J.B. Rodriguez, L. Largeau, L. Cerutti, O. Mauguin, A. Castellano, G. Patriarche, E. Tournié: Silicon surface preparation for III-V molecular beam epitaxy. Journal of Crystal Growth 03/2015; 413. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2014.12.004

-L. Cerutti, A. Castellano, J.-B. Rodriguez, **M. Bahri**, L. Largeau, A. Balocchi, K. Madiomanana, F. Lelarge, G. Patriarche, X. Marie, E. Tournié: GaSb-based composite quantum wells for laser diodes operating in the telecom wavelength range near $1.55 - \mu m$. Applied Physics Letters 03/2015; 106(10):101102. DOI:10.1063/1.4914884

-Y. Ping Wang, J. Stodolna, **M. Bahri**, J. Kuyyalil, T. Nguyen Thanh, S. Almosni, R. Bernard, R. Tremblay, M. Da Silva, A. Létoublon, T. Rohel, K. Tavernier, L. Largeau, G. Patriarche, A. Le Corre, A. Ponchet, C. Magen, C. Cornet, O. Durand: Abrupt GaP/Si hetero-interface using bisterped Si buffer. Applied Physics Letters 11/2015; 107(19-19):191603. DOI:10.1063/1.4935494

-Y. Ping Wang, A. Letoublon, T. Nguyen Thanh, **M. Bahri**, L. Largeau, G. Patriarche, C. Cornet, N. Bertru, A. Le Corre, O. Durand: Quantitative evaluation of microtwins and antiphase defects in GaP/Si nanolayers for a III-V photonics platform on silicon using a laboratory X-ray diffraction setup. Journal of Applied Crystallography 05/2015; 48(3):702-710. DOI:10.1107/S1600576715009954

2 Conférences

-Structural characterization of GaSb-based heterostructures grown on Si.
Mounib Bahri, Ludovic Largeau, Olivia Mauguin, Gilles Patriarche, Karine Madiomanana, Jean-Baptiste Rodriguez, Laurent Cerrutti, Eric Tournié.
colloque Rayons X et matière, Nantes, 12-15 Novembre 2013.
(Poster)

-Structural characterization of GaSb-based heterostructures grown on Si.
Mounib Bahri, Ludovic Largeau, Olivia Mauguin, Gilles Patriarche, Karine Madiomanana, Jean-Baptiste Rodriguez, Laurent Cerrutti, Eric Tournié.
International Microscopy Congress, Prague, 7-12 Septembre 2014.
(Poster)

-Structural characterization of GaSb-based heterostructures grown on Si.

Mounib Bahri, Ludovic Largeau, Olivia Manguin, Gilles Patriarche, Karine Madiomanana, Jean-Baptiste Rodriguez, Laurent Cerrutti, Eric Tournié.

Colloque société Françaises des Microscopies, Nice, 30 Juin-3 Juillet 2015.

(Présentation Orale)

Bibliography

- [1] M. Bruel. Silicon on insulator material technology. *Electronics Letters*, 31(14):1201–1202, Jul 1995.
- [2] H Moriceau, F Mazen, C Braley, F Rieutord, A Tauzin, and C Deguet. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B Smart Cut TM : Review on an attractive process for innovative substrate elaboration. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 277:84–92, 2012.
- [3] G Roelkens, L Liu, D Van Thourhout, R Baets, R Nötzel, F Raineri, I Sagnes, G Beaudoin, R Raj, G Roelkens, L Liu, D Van Thourhout, R Baets, R Nötzel, and F Raineri. Light emission and enhanced nonlinearity in nanophotonic waveguide circuits by III – V / silicon-on-insulator heterogeneous integration Light emission and enhanced nonlinearity in nanophotonic waveguide circuits by III – V / silicon-on-insulator heterogeneous integration. 033117, 2008.
- [4] Donato Pasquariello, Martin Camacho, and Klas Hjort. Evaluation of InP-to-silicon heterobonding. 80:134–137, 2001.
- [5] K Matsumoto, T Makino, K Kimura, and K Shimomura. Growth of GaInAs / InP MQW using MOVPE on directly-bonded InP / Si substrate. *Journal of Crystal Growth*, 370:133–135, 2013.
- [6] Qi Jiang, Andrew Lee, Mingchu Tang, Alwyn Seeds, and Huiyun Liu. Long-wavelength III-V quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates. *Proceedings - Winter Simulation Conference*, 015027:333–335, 2013.
- [7] Shahrzad Hosseini Vajargah. *Investigation of Interface, Defects, and Growth of GaSb/Si Heteroepitaxial Films using Aberration- Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy*. PhD thesis, (2013).
- [8] J.P. Hirth et J. Lothe. *Theory of dislocations*. Wiley, New York, 1982.
- [9] M.F. Ashby et D.R.H. Jones. *Matériaux, Tome1: Propriétés et applications*. Dunod, Paris, 1998.
- [10] J. et Julia R. Weertman. *Théorie élémentaire des dislocations*. Masson, Paris, 1970.
- [11] F.R.N. Nabarro. *Dislocations in solids*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1979.
- [12] José Coelho. *Organisation à longue distance par un réseau de dislocations faiblement enterré de nanostructures de semiconducteurs III-V auto-assemblés sur substrat de GaAs*. PhD thesis, 2004.

- [13] Ludovic Largeau. *Etude de plasticité des semi-conducteurs III-V sous chargement localisé: du massif au film mince*. PhD thesis, 2005.
- [14] H. Kroemer. Polar-on-nonpolar epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, (1987).
- [15] D. Holt. Antiphase boundaries in semiconducting compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, (1969).
- [16] Igor Németh. *Transmission electron microscopic investigations of heteroepitaxial III/V semiconductor thin layer and quantum well structures*. PhD thesis, 2008.
- [17] Yves Chriqui. *Intégration monolithique sur Silicium d'émetteurs de lumière à base de GaAs par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques sur pseudo-substrat de Ge/Si*. PhD thesis, 2004.
- [18] M. Neubert, A. Kwasniewski, and R. Fornari. Twin generation in zinc-blende type iii-v compound semiconductors: New insights from an inp case study. In *Indium Phosphide and Related Materials, 2008. IPRM 2008. 20th International Conference on*, pages 1–2, May 2008.
- [19] *Extended Defects in Semiconductors: Electronic Properties, Device Effects and Structures*. Cambridge University Press, (2007).
- [20] G.P. Srivastava Z. Ikonja and J.C. Inkson. Electronic structure of twinning superlattices. *Surf. Sci.*, (1994).
- [21] G. a. Devenyi, S. Y. Woo, S. Ghanad-Tavakoli, R. a. Hughes, R. N. Kleiman, G. a. Botton, and J. S. Preston. The role of vicinal silicon surfaces in the formation of epitaxial twins during the growth of III-V thin films. *Journal of Applied Physics*, 110(12), 2011.
- [22] R. J. Malik, J. P. van der Ziel, B. F. Levine, C. G. Bethea, and J. Walker. Molecular-beam epitaxy of gasb/alsb optical device layers on si(100). *Journal of Applied Physics*, 59(11), 1986.
- [23] J. van der Ziel, R. Malik, J. Walker, and R. Mikulyak. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 22(9):1587–1592, 1986.
- [24] H Uchida, T Soga, H Nishikawa, T Jimbo, and M Umeno. Reduction of dislocation density by thermal annealing for GaAs / GaSb / Si heterostructure. 150:681–684, 1995.
- [25] Y. H. Kim, J. Y. Lee, Y. G. Noh, M. D. Kim, S. M. Cho, Y. J. Kwon, and J. E. Oh. Growth mode and structural characterization of GaSb on Si (001) substrate: A transmission electron microscopy study. *Applied Physics Letters*, 88(24):10–13, 2006.
- [26] Y. H. Kim, Y. K. Noh, M. D. Kim, J. E. Oh, and K. S. Chung. Transmission electron microscopy study of the initial growth stage of GaSb grown on Si (001) substrate by molecular beam epitaxy method. *Thin Solid Films*, 518(8):2280–2284, 2010.
- [27] S. Hosseini Vajargah, S. Ghanad-Tavakoli, J. S. Preston, R. N. Kleiman, and G. A. Botton. Growth mechanisms of GaSb heteroepitaxial films on Si with an AlSb buffer layer. *Journal of Applied Physics*, 114(11), 2013.
- [28] G. Balakrishnan, S. Huang, L. R. Dawson, Y. C. Xin, P. Conlin, and D. L. Huffaker. Growth mechanisms of highly mismatched AlSb on a Si substrate. *Applied Physics Letters*, 86(3):034105, 2005.

- [29] Kouichi Akahane, Naokatsu Yamamoto, Shin Ichiro Gozu, and Naoki Ohtani. Heteroepitaxial growth of GaSb on Si(0 0 1) substrates. *Journal of Crystal Growth*, 264(1-3):21–25, 2004.
- [30] Kouichi Akahane, Naokatsu Yamamoto, Shin Ichiro Gozu, and Naoki Ohtani. High-quality GaSb/AlGaSb quantum well grown on Si substrate. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 44(1-7):15–17, 2005.
- [31] S. Hosseini Vajargah, M. Couillard, K. Cui, S. Ghanad Tavakoli, B. Robinson, R. N. Kleiman, J. S. Preston, and G. A. Botton. Strain relief and AlSb buffer layer morphology in GaSb heteroepitaxial films grown on Si as revealed by high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 98(8):2011–2014, 2011.
- [32] Y. H. Kim, J. Y. Lee, Y. G. Noh, M. D. Kim, Y. J. Kwon, J. E. Oh, and R. Gronsby. Effect of two-step growth on the heteroepitaxial growth of InSb thin film on Si (001) substrate: A transmission electron microscopy study. *Applied Physics Letters*, 89(3):10–13, 2006.
- [33] Kouichi Akahane, Naokatsu Yamamoto, Shin Ichiro Gozu, Akio Ueta, and Naoki Ohtani. Residual carrier density in GaSb grown on Si substrates. *Thin Solid Films*, 515(2 SPEC. ISS.):748–751, 2006.
- [34] Hideyuki Toyota, Tomonori Sasaki, Yoshio Jinbo, and Naotaka Uchitomi. Growth and characterization of GaSb/AlGaSb multi-quantum well structures on Si (0 0 1) substrates. *Journal of Crystal Growth*, 310(1):78–82, 2008.
- [35] Kyu Hyoek Yoen, Jin Dong Song, Eun Hye Lee, Hye Joung Jang, Min Han Bae, Jun Young Kim, Il Ki Han, and Won Jun Choi. The growth of GaSb/Al_{0.33}Ga_{0.67}Sb MQW on n-Silicon (100) with Al_{0.66}Ga_{0.34}Sb/AlSb SPS layers. *Materials Research Bulletin*, 57:152–155, 2014.
- [36] N. N. Ledentsov, V. a. Shchukin, and S. Rouvimov. Morphology evolution in strain-compensated multiple quantum well structures. *Applied Physics Letters*, 104(3):1–5, 2014.
- [37] N. a. El-Masry, J. C. Tarn, and N. H. Karam. Interactions of dislocations in GaAs grown on Si substrates with InGaAs-GaAsP strained layered superlattices. *Journal of Applied Physics*, 64(7):3672–3677, 1988.
- [38] Yoshiaki Nakamura, Takafumi Miwa, and Masakazu Ichikawa. Nanocontact heteroepitaxy of thin GaSb and AlGaSb films on Si substrates using ultrahigh-density nanodot seeds. *Nanotechnology*, 22(26):265301, 2011.
- [39] S.W. Kim, Y.D. Cho, C.S. Shin, W.K. Park, D.H. Kim, and D.H. Ko. Defect analyses of selective epitaxial grown GaAs in STI patterned (001) Si substrates. *Journal of Crystal Growth*, 401:319–322, 2014.
- [40] C Hsu. Nano epitaxial growth of GaAs on Si (001). *Appl. Phys. Lett.*, 99(13):133115, 2011.
- [41] Chao Wei Hsu, Yung Feng Chen, and Yan Kuin Su. Heteroepitaxy for GaAs on nanopatterned Si (001). *IEEE Photonics Technology Letters*, 24(12):1009–1011, 2012.

- [42] S. H. Huang, G. Balakrishnan, a. Khoshakhlagh, L. R. Dawson, and D. L. Huffaker. Simultaneous interfacial misfit array formation and antiphase domain suppression on miscut silicon substrate. *Applied Physics Letters*, 93(7):071102, 2008.
- [43] S. Hosseini Vajargah, S. Y. Woo, S. Ghanad-Tavakoli, R. N. Kleiman, J. S. Preston, and G. A. Botton. Atomic-resolution study of polarity reversal in GaSb grown on Si by scanning transmission electron microscopy. *Journal of Applied Physics*, 112(9), 2012.
- [44] S. Y. Woo, S. Hosseini Vajargah, S. Ghanad-Tavakoli, R. N. Kleiman, and G. A. Botton. Direct observation of anti-phase boundaries in heteroepitaxy of GaSb thin films grown on Si(001) by transmission electron microscopy. *Journal of Applied Physics*, 112(7), 2012.
- [45] J.M. Kang, M. Nouaoura, L. Lassabatère, and a. Rocher. Accommodation of lattice mismatch and threading of dislocations in GaSb films grown at different temperatures on GaAs (001). *Journal of Crystal Growth*, 143(3-4):115–123, 1994.
- [46] S. H. Huang, G. Balakrishnan, a. Khoshakhlagh, a. Jallipalli, L. R. Dawson, and D. L. Huffaker. Strain relief by periodic misfit arrays for low defect density GaSb on GaAs. *Applied Physics Letters*, 88(13):10–13, 2006.
- [47] Shenghong Huang, Ganesh Balakrishnan, and Diana L. Huffaker. Interfacial misfit array formation for GaSb growth on GaAs. *Journal of Applied Physics*, 105(10), 2009.
- [48] Y. H. Kim, J. Y. Lee, Y. G. Noh, M. D. Kim, and J. E. Oh. High-resolution transmission electron microscopy study on the growth modes of GaSb islands grown on a semi-insulating GaAs (001) substrate. *Applied Physics Letters*, 90(24):10–13, 2007.
- [49] S. H. Huang, G. Balakrishnan, M. Mehta, a. Khoshakhlagh, L. R. Dawson, D. L. Huffaker, and P. Li. Epitaxial growth and formation of interfacial misfit array for tensile GaAs on GaSb. *Applied Physics Letters*, 90(16):10–13, 2007.
- [50] J. M. Ripalda, a. M. Sanchez, a. G. Taboada, a. Rivera, B. Alén, Y. González, L. González, F. Briones, T. J. Rotter, and G. Balakrishnan. Relaxation dynamics and residual strain in metamorphic AlSb on GaAs. *Applied Physics Letters*, 100(1), 2012.
- [51] Ganesh Balakrishnan, Shenghong Huang, L. R. Dawson, and D. L. Huffaker. Analysis of atomic structure in InAs quantum dashes grown on AlGaAsSb metamorphic buffers. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 22(3):1529, 2004.
- [52] Ganesh Balakrishnan, Shenghong Huang, Thomas J. Rotter, Andreas Stintz, L. R. Dawson, Kevin J. Malloy, H. Xu, and D. L. Huffaker. 2.0 μm wavelength InAs quantum dashes grown on a GaAs substrate using a metamorphic buffer layer. *Applied Physics Letters*, 84(12):2058–2060, 2004.
- [53] Ruiting Hao, Shukang Deng, Lanxian Shen, Peizhi Yang, Jielei Tu, Hua Liao, Yingqiang Xu, and Zhichuan Niu. Molecular beam epitaxy of GaSb on GaAs substrates with AlSb/GaSb compound buffer layers. *Thin Solid Films*, 519(1):228–230, 2010.
- [54] T. D. Mishima, M. Edirisooriya, and M. B. Santos. Dislocation filtering at the interfaces between $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ and $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{Sb}$ layers. *Physica B: Condensed Matter*, 376-377(1):591–594, 2006.

- [55] Zhenwu Shi, Lu Wang, Yanxiang Cui, Honggang Liu, Haitao Tian, Wenxin Wang, and Hong Chen. Suppressing the spread length of threading dislocations in AlSb/GaSb superlattice grown on (001) InP substrate. *Applied Physics A*, 115(4):1239–1243, 2013.
- [56] Kenji Morizane. Antiphasedomain structures in GaP and GaAs epitaxial layers grown on Si and Ge. *Journal of Crystal Growth*, 38(2):249–254, 1977.
- [57] Steven L. Wright, Herbert Kroemer, and Masanori Inada. MOLECULAR BEAM EPITAXIAL GROWTH OF GaP ON Si. *Journal of Applied Physics*, 55(8):2916–2927, 1984.
- [58] J.M. Olson, M.M. Al-Jassim, a. Kibbler, and K.M. Jones. MOCVD growth and characterization of GaP on Si. *Journal of Crystal Growth*, 77(1-3):515–523, 1986.
- [59] Tetsuo Soga, Takashi Jimbo, and Masayoshi Umeno. Dislocation generation mechanisms for GaP on Si grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 63(18):2543–2545, 1993.
- [60] F. Ernst and P. Pirouz. Formation of planar defects in the epitaxial growth of GaP on Si substrate by metal organic chemical-vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 64(9):4526–4530, 1988.
- [61] V. Narayanan, N. Sukidi, K. J. Bachmann, and S. Mahajan. Origins of defects in self assembled GaP islands grown on Si(001) and Si(111). *Thin Solid Films*, 357(1):53–56, 1999.
- [62] V. Narayanan, S. Mahajan, K. J. Bachmann, V. Woods, and N. Dietz. Stacking faults and twins in gallium phosphide layers grown on silicon. *Philosophical Magazine A*, 82(4):685–698, 2002.
- [63] Y Takagi, H Yonezu, K Samonji, T Tsuji, and N Ohshima. Generation and suppression process of crystalline defects in GaP layers grown on misoriented Si(100) substrates. *Journal of Crystal Growth*, 187(1):42–50, 1998.
- [64] V. Narayanan, S. Mahajan, K. J. Bachmann, V. Woods, and N. Dietz. Antiphase boundaries in GaP layers grown on (001) Si by chemical beam epitaxy. *Acta Materialia*, 50(6):1275–1287, 2002.
- [65] T. J. Grassman, M. R. Brenner, S. Rajagopalan, R. Unocic, R. Dehoff, M. Mills, H. Fraser, and S. a. Ringel. Control and elimination of nucleation-related defects in GaP/Si(001) heteroepitaxy. *Applied Physics Letters*, 94(23):10–13, 2009.
- [66] T. J. Grassman, J. a. Carlin, B. Galiana, L. M. Yang, F. Yang, M. J. Mills, and S. a. Ringel. Nucleation-related defect-free GaP/Si(100) heteroepitaxy via metal-organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 102(14), 2013.
- [67] Keisuke Yamane, Tsuyoshi Kawai, Yuzo Furukawa, Hiroshi Okada, and Akihiro Wakahara. Growth of low defect density GaP layers on Si substrates within the critical thickness by optimized shutter sequence and post-growth annealing. *Journal of Crystal Growth*, 312(15):2179–2184, 2010.
- [68] a. Beyer, J. Ohlmann, S. Liebich, H. Heim, G. Witte, W. Stolz, and K. Volz. GaP heteroepitaxy on Si(001): Correlation of Si-surface structure, GaP growth conditions, and Si-III/V interface structure. *Journal of Applied Physics*, 111(8), 2012.

- [69] Andreas Beyer, Igor Németh, Sven Liebich, Jens Ohlmann, Wolfgang Stolz, and Kerstin Volz. Influence of crystal polarity on crystal defects in GaP grown on exact Si (001). *Journal of Applied Physics*, 109(8), 2011.
- [70] Kerstin Volz, Andreas Beyer, Wiebke Witte, Jens Ohlmann, Igor Nmeth, Bernardette Kunert, and Wolfgang Stolz. GaP-nucleation on exact Si (0 0 1) substrates for III/V device integration. *Journal of Crystal Growth*, 315(1):37–47, 2011.
- [71] I. Németh, B. Kunert, W. Stolz, and K. Volz. Heteroepitaxy of GaP on Si: Correlation of morphology, anti-phase-domain structure and MOVPE growth conditions. *Journal of Crystal Growth*, 310(7-9):1595–1601, 2008.
- [72] a. Beyer, B. Haas, K. I. Gries, K. Werner, M. Luysberg, W. Stolz, and K. Volz. Atomic structure of (110) anti-phase boundaries in GaP on Si(001). *Applied Physics Letters*, 103(3):10–14, 2013.
- [73] S. Liebich, M. Zimprich, a. Beyer, C. Lange, D. J. Franzbach, S. Chatterjee, N. Hossain, S. J. Sweeney, K. Volz, B. Kunert, and W. Stolz. Laser operation of Ga(NAsP) lattice-matched to (001) silicon substrate. *Applied Physics Letters*, 99(7):2011–2014, 2011.
- [74] Angie C. Lin, M. M. Fejer, and James S. Harris. Antiphase domain annihilation during growth of GaP on Si by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 363:258–263, 2013.
- [75] O. Skibitzki, F. Hatami, Y. Yamamoto, P. Zaumseil, a. Trampert, M. a. Schubert, B. Tillack, W. T. Masselink, and T. Schroeder. GaP collector development for SiGe heterojunction bipolar transistor performance increase: A heterostructure growth study. *Journal of Applied Physics*, 111(7), 2012.
- [76] L. Cerutti, a. Castellano, J.-B. Rodriguez, M. Bahri, L. Largeau, a. Balocchi, K. Madiomanana, F. Lelarge, G. Patriarche, X. Marie, and E. Tournié. GaSb-based composite quantum wells for laser diodes operating in the telecom wavelength range near 1.55- μm . *Applied Physics Letters*, 106(10):101102, 2015.
- [77] Werner Kern. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(6):1887–1892, 1990.
- [78] Martin Hytch, Jean-Luc Putaux, and Jean-Michel Penisson. Measurement of the displacement field of dislocations to 0 . 03 Å by electron microscopy. *Nature*, 423(May):270–273, 2003.
- [79] S. N G Chu, S. Nakahara, S. J. Pearton, T. Boone, and S. M. Vernon. Antiphase domains in GaAs grown by metalorganic chemical vapor deposition on silicon-on-insulator. *Journal of Applied Physics*, 64(6):2981–2989, 1988.
- [80] P. M J Marée, J. C. Barbour, J. F. Van Der Veen, K. L. Kavanagh, C. W T Bulle-Lieuwma, and M. P a Vieggers. Generation of misfit dislocations in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 62(11):4413–4420, 1987.
- [81] Yann Cohin. *Oriented nanowire growth on an amorphous support*. Theses, Université Pierre-et-Marie-Curie (Paris 6), October 2014.

- [82] K. Madiomanana, M. Bahri, J.B. Rodriguez, L. Largeau, L. Cerutti, O. Mauguin, a. Castellano, G. Patriarche, and E. Tournié. Silicon surface preparation for III-V molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 413(August):17–24, 2015.
- [83] Keigo Nagao and Erina Kagami. X-ray thin film measurement techniques: VII. Pole figure measurement. *Rigaku Journal*, 27(2):6–14, 2011.
- [84] Shintaro Kobayashi. 8Iglrmgep Evxmgpiw. *The Rigaku Journal*, 26(1):3–11, 2010.
- [85] Jun Yang, Pallab Bhattacharya, and Zetian Mi. High-performance In_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs quantum-dot lasers on silicon with multiple-layer quantum-dot dislocation filters. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 54(11):2849–2855, 2007.
- [86] Yukiko Shimizu and Yoshitaka Okada. Growth of high-quality GaAs/Si films for use in solar cell applications. *Journal of Crystal Growth*, 265(1-2):99–106, 2004.
- [87] N. a. El-Masry, J. C L Tarn, and S. Hussien. Criterion for blocking threading dislocations by strained buffer layers in GaAs grown on Si substrates. *Applied Physics Letters*, 55(20):2096–2098, 1989.
- [88] N. a. El-Masry, J. C L Tarn, and S. M. Bedair. Combined effect of strained-layer superlattice and annealing in defects reduction in GaAs grown on Si substrates. *Applied Physics Letters*, 55(14):1442–1444, 1989.
- [89] Yorktown Heights. DEFECTS IN EPITAXIAL MULTILAYERS* I. MISFIT DISLOCATIONS J. W. MATTHEWS and A. E. BLAKESLEE. 27:118–125, 1974.
- [90] N Hansen and D Kuhlmann-Wilsdorf. Low energy dislocation structures due to unidirectional deformation at low temperatures. *Materials Science and Engineering*, 81:141 – 161, 1986. Proceedings of the International Conference on Low Energy Dislocation Structures.
- [91] R. Madec, B. Devincere, and L. P. Kubin. Simulation of dislocation patterns in multislip. *Scripta Materialia*, 47(10):689–695, 2002.
- [92] Guillaume Maire, Arnaud Dubois, Koppa M Jean-louis L E Gou, Gilles Pauliat, M Ludovic Poupinet, and Rapporteur Rapporteur Directeur. UNIVERSITÉ PARIS XI UFR SCIENTIFIQUE D ’ ORSAY Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES DE L ’ UNIVERSITÉ PARIS XI , ORSAY Sujet : MÉMOIRES HOLOGRAPHIQUES MICROSTRUCTURÉES. 2005.
- [93] A. Moulin, M. Condat, and L.P. Kubin. Simulation of frank-read sources in silicon. *Acta Materialia*, 45(6):2339 – 2348, 1997.
- [94] A. Moulin, M. Condat, and L. P. Kubin. Perfect and partial frank-read sources in silicon: A simulation. *Philosophical Magazine A*, 79(8):1995–2011, 1999.
- [95] A. Moulin, M. Condat, and L.P. Kubin. Mesoscale modelling of the yield point properties of silicon crystals. *Acta Materialia*, 47(10):2879 – 2888, 1999.
- [96] Ladislav P. Kubin, G. Canova, M. Condat, B. Devincere, V. Pontikis, and Yves Bréchet. Dislocation Microstructures and Plastic Flow: A 3D Simulation. *Solid State Phenomena*, 23-24:455–472, 1992.
- [97] B. Devincere, P. Veyssi re, and G. Saada. Simulation of the plastic flow in ni3al: Work hardening and strain-rate sensitivity. *Philosophical Magazine A*, 79(7):1609–1627, 1999.

- [98] H.H.M. Cleveringa, E. Van Der Giessen, and A. Needleman. Comparison of discrete dislocation and continuum plasticity predictions for a composite material. *Acta Materialia*, 45(8):3163 – 3179, 1997.
- [99] H.H. M. Cleveringa, E. Vander Giessen, and A. Needleman. A discrete dislocation analysis of residual stresses in a composite material. *Philosophical Magazine A*, 79(4):893–920, 1999.
- [100] M Verdier, M Fivel, and I Groma. Mesoscopic scale simulation of dislocation dynamics in fcc metals: Principles and applications. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 6(6):755–770, 1999.
- [101] M.C Fivel, C.F Robertson, G.R Canova, and L Boulanger. Three-dimensional modeling of indent-induced plastic zone at a mesoscale¹. *Acta Materialia*, 46(17):6183 – 6194, 1998.
- [102] B Devincre, L.P Kubin, C Lemarchand, and R Madec. Mesoscopic simulations of plastic deformation. *Materials Science and Engineering: A*, 309–310:211 – 219, 2001. Dislocations 2000: An International Conference on the Fundamentals of Plastic Deformation.
- [103] J. Lépinoux and L.P. Kubin. The dynamic organization of dislocation structures: A simulation. *Scripta Metallurgica*, 21(6):833 – 838, 1987.
- [104] U. Essmann and H. Mughrabi. Annihilation of dislocations during tensile and cyclic deformation and limits of dislocation densities. *Philosophical Magazine A*, 40(6):731–756, 1979.
- [105] Gilles Patriarche. *Epitaxie et défauts cristallins dans les heterostructures de semiconducteurs ii-vi deposees sur gaas*. PhD thesis, 1992. Thèse de doctorat dirigée par Castaing, Jacques Physique Paris 6 1992.
- [106] Yasufumi Takagi, Yuzo Furukawa, Akihiro Wakahara, and Hirofumi Kan. Lattice relaxation process and crystallographic tilt in GaP layers grown on misoriented Si(001) substrates by metalorganic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 107(6), 2010.
- [107] T. Nguyen Thanh, C. Robert, W. Guo, a. Létoublon, C. Cornet, G. Elias, a. Ponchet, T. Rohel, N. Bertru, a. Balocchi, O. Durand, J. S. Micha, M. Perrin, S. Loualiche, X. Marie, and a. Le Corre. Structural and optical analyses of GaP/Si and (GaAsPN/GaPN)/GaP/Si nanolayers for integrated photonics on silicon. *Journal of Applied Physics*, 112(5), 2012.
- [108] a. Bondi, C. Cornet, S. Boyer, T. Nguyen Thanh, a. Létoublon, L. Pedesseau, O. Durand, a. Moreac, a. Ponchet, a. Le Corre, and J. Even. Raman investigation of GaP-Si interfaces grown by molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films*, 541:72–75, 2013.
- [109] T. Nguyen Thanh, C. Robert, a. Létoublon, C. Cornet, T. Quinci, E. Giudicelli, S. Almosni, N. Boudet, a. Ponchet, J. Kuyyalil, M. Danila, O. Durand, N. Bertru, and a. Le Corre. Synchrotron X-ray diffraction analysis for quantitative defect evaluation in GaP/Si nanolayers. *Thin Solid Films*, 541:36–40, 2013.
- [110] W. Guo, a. Bondi, C. Cornet, a. Létoublon, O. Durand, T. Rohel, S. Boyer-Richard, N. Bertru, S. Loualiche, J. Even, and a. Le Corre. Thermodynamic evolution of antiphase boundaries in GaP/Si epilayers evidenced by advanced X-ray scattering. *Applied Surface Science*, 258(7):2808–2815, 2012.

- [111] a. Létoublon, W. Guo, C. Cornet, a. Boule, M. Véron, a. Bondi, O. Durand, T. Rohel, O. Dehaese, N. Chevalier, N. Bertru, and a. Le Corre. X-ray study of antiphase domains and their stability in MBE grown GaP on Si. *Journal of Crystal Growth*, 323(1):409–412, 2011.
- [112] Oleg Rubel and Sergei D. Baranovskii. Formation Energies of Antiphase Boundaries in GaAs and GaP: An ab Initio Study. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(12):5104–5114, 2009.
- [113] H. Jussila, S. Nagarajan, S. Sintonen, S. Suihkonen, a. Lankinen, T. Huhtio, C. Paulmann, H. Lipsanen, T.O. Tuomi, and M. Sopanen. Evaluation of critical thickness of GaP_{0.98}N_{0.02} layer on GaP substrate by synchrotron X-ray diffraction topography. *Thin Solid Films*, 534:680–684, 2013.
- [114] H Jussila, K M Yu, J Kujala, F Tuomisto, S Nagarajan, J Lemettinen, T Huhtio, T O Tuomi, H Lipsanen, and M Sopanen. Substitutionality of nitrogen atoms and formation of nitrogen complexes and point defects in GaPN alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(7):075106, 2014.
- [115] S Nagarajan, H Jussila, J Lemettinen, K Banerjee, M Sopanen, and H Lipsanen. Strain-compensated GaPN/GaP heterostructure on (0 0 1) silicon substrates for intermediate band solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(16):165103, 2013.
- [116] J. Kuyyalil, T. Nguyen Thanh, T. Quinci, S. Almosni, a. Létoublon, T. Rohel, N. Bertru, a. Le Corre, O. Durand, and C. Cornet. Nitrogen-phosphorus competition in the molecular beam epitaxy of GaPN. *Journal of Crystal Growth*, 377:17–21, 2013.
- [117] Atsushi Utsumi, Yuzo Furukawa, Hiroo Yonezu, and Akihiro Wakahara. Difference of N concentrations in GaPN layers simultaneously grown on Si and GaP substrates. *Journal of Crystal Growth*, 295(1):12–15, 2006.
- [118] Yuzo Furukawa, Hiroo Yonezu, Akihiro Wakahara, Yusuke Yoshizumi, Yoshiro Morita, and Atsushi Sato. Electrical properties of n-type GaPN grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 88(14):2004–2007, 2006.
- [119] Yuzo Furukawa, Hiroo Yonezu, Kaoru Ojima, Katsuya Samonji, Yasuhiro Fujimoto, Kenji Momose, and Kunio Aiki. Control of N content of GaPN grown by molecular beam epitaxy and growth of GaPN lattice matched to Si(100) substrate. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 41(2 A):528–532, 2002.
- [120] H Jussila, K M Yu, J Kujala, F Tuomisto, S Nagarajan, J Lemettinen, T Huhtio, T O Tuomi, H Lipsanen, and M Sopanen. Substitutionality of nitrogen atoms and formation of nitrogen complexes and point defects in GaPN alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(7):075106, 2014.
- [121] a. Pulzara-Mora, M. Meléndez-Lira, S. Jiménez-Sandoval, and M. Lopez-Lopez. Study of the structural and optical properties of GaPN thin films grown by magnetron RF sputtering. *Vacuum*, 80(5):468–474, 2006.
- [122] Yingce Yan, Qi Wang, Xia Zhang, Wei Shu, Junshuai Li, Yongqing Huang, and Xiaomin Ren. First-principle calculations of dilute nitride GaP_{1-x}N_x alloy in zinc-blende structures. *Physica B: Condensed Matter*, 407(1):112–115, 2012.

- [123] P. Hartel, H. Rose, and C. Dinges. Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM. *Ultramicroscopy*, 63(2):93–114, 1996.
- [124] K Pantzas, G Patriarche, D Troadec, S Gautier, T Moudakir, S Suresh, L Largeau, O Mauguin, P L Voss, and A Ougazzaden. Nanometer-scale, quantitative composition mappings of ingan layers from a combination of scanning transmission electron microscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy. *Nanotechnology*, 23(45):455707, 2012.
- [125] Tim Grieb, Knut Müller, Rafael Fritz, Vincenzo Grillo, Marco Schowalter, Kerstin Volz, and Andreas Rosenauer. Quantitative chemical evaluation of dilute GaNAs using ADF STEM: Avoiding surface strain induced artifacts. *Ultramicroscopy*, 129:1–9, 2013.
- [126] Tim Grieb, Knut Müller, Rafael Fritz, Marco Schowalter, Nils Neugebohrn, Nikolai Knaub, Kerstin Volz, and Andreas Rosenauer. Determination of the chemical composition of GaNAs using STEM HAADF imaging and STEM strain state analysis. *Ultramicroscopy*, 117:15–23, 2012.
- [127] M. Herrera, Q. M. Ramasse, D. G. Morgan, D. Gonzalez, J. Pizarro, a. Yáñez, P. Galindo, R. Garcia, M. H. Du, S. B. Zhang, M. Hopkinson, and N. D. Browning. Atomic scale high-angle annular dark field STEM analysis of the N configuration in dilute nitrides of GaAs. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80(12):1–11, 2009.
- [128] V. Grillo, E. Carlino, and F. Glas. Influence of the static atomic displacement on atomic resolution Z-contrast imaging. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(5):1–6, 2008.
- [129] D. Dagnelund, X. J. Wang, C. W. Tu, a. Polimeni, M. Capizzi, W. M. Chen, and I. a. Buyanova. Effect of postgrowth hydrogen treatment on defects in GaNP. *Applied Physics Letters*, 98(14):10–13, 2011.
- [130] D. Dagnelund, I. P. Vorona, G. Nosenko, X. J. Wang, C. W. Tu, H. Yonezu, a. Polimeni, M. Capizzi, W. M. Chen, and I. a Buyanova. Effects of hydrogenation on non-radiative defects in GaNP and GaNAs alloys: An optically detected magnetic resonance study. *Journal of Applied Physics*, 111(2):023501, 2012.
- [131] M Izadifard, J P Bergman, I Vorona, W M Chen, I A Buyanova, A Utsumi, Y Furukawa, S Moon, H Yonezu, M Izadifard, J P Bergman, I Vorona, W M Chen, and I A Buyanova. Evaluation of optical quality and defect properties of ganxp1-x alloys lattice matched to si evaluation of optical quality and defect properties of ganxp1-x alloys lattice matched to si. 85(26):6347–6349, 2004.
- [132] W.K Fong, C.F Zhu, B.H Leung, C Surya, B Sundaravel, E.Z Luo, J.B Xu, and I.H Wilson. Characterizations of gan films grown with indium surfactant by rf-plasma assisted molecular beam epitaxy. *Microelectronics Reliability*, 42(8):1179 – 1184, 2002.
- [133] S. Schintke, U. Resch-Esser, N. Esser, A. Krost, W. Richter, and B.O. Fimland. Surfactant-mediated growth of indium on gaas(001). *Surface Science*, 377–379:953 – 957, 1997. European Conference on Surface Science.
- [134] S.J. Pennycook. Z-contrast stem for materials science. *Ultramicroscopy*, 30(1-2):58–69, 1989.
- [135] *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*. 2011.

- [136] S J Pennycook, M F Chisholm, a R Lupini, M Varela, a Y Borisevich, M P Oxley, W D Luo, K van Benthem, S-H Oh, D L Sales, S I Molina, J García-Barriocanal, C Leon, J Santamaría, S N Rashkeev, and S T Pantelides. Aberration-corrected scanning transmission electron microscopy: from atomic imaging and analysis to solving energy problems. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 367(1903):3709–3733, 2009.
- [137] S. J. Pennycook. Seeing the atoms more clearly: STEM imaging from the Crewe era to today. *Ultramicroscopy*, 123:28–37, 2012.
- [138] L Universite D E Strasbourg and Lenuta Ileana Florea. Tomographie électronique de. 2011.
- [139] D.B. Williams and C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Number vol. 2 in Cambridge library collection. Springer, 2009.
- [140] D. Le Floc’h. *Etude par microscopie électronique et simulation Monte Carlo du comportement des parois de domaine à l’approche d’une transition du second ordre dans Fe-Al*. PhD thesis, Université de Rennes 1, 1997.
- [141] D Rene Rasmussen, Stuart Mckernan, and C Barry Carter. I R). 66(20):2629–2633, 1991.
- [142] D. Cohen and C. B. Carter. Structure of the (110) antiphase boundary in gallium phosphide. *Journal of Microscopy*, 208(2):84–99, 2002.
- [143] Angie Cherry Lin June 2012. *ALL-EPITAXIAL ORIENTATION-PATTERNED III-V SEMICONDUCTORS FOR NONLINEAR OPTICS*. PhD thesis, 2012.

Résumé

L'intégration monolithique des semi-conducteurs III-V sur silicium est une voix prometteuse pour la fabrication de composants électroniques et photoniques. Cependant, cette croissance s'accompagne de la génération d'une forte densité de défauts cristallins (dislocations résiduelles, macles et parois d'inversion). Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission, d'hétérostructures à base de GaSb et de GaP épitaxiées sur silicium (001).

Vu le fort désaccord paramétrique entre le GaSb et le Si (12.2%), la croissance s'accompagne de la génération d'une très forte densité de dislocations résiduelles. D'autres défauts sont présents dans la croissance de GaSb sur Si comme les macles. Ces défauts dépendent de la qualité cristalline de la surface du substrat. La préparation de surface du substrat permet de diminuer la rugosité et de supprimer les contaminants présents. Dans ce contexte, nous avons mis au point un protocole de préparation adapté permettant de réduire la densité de macles générées à l'interface GaSb sur Si. Nous avons aussi réussi à réduire la densité de défauts en utilisant un super-réseau capable de filtrer les dislocations mais également d'aider à la fermeture des domaines d'inversion. L'efficacité du super-réseau dépend beaucoup de sa nature (nombre de périodes, épaisseur et contrainte des couches constituant le super-réseau) ainsi que sa position dans la structure. Nous avons aussi développer un modèle géométrique de recombinaison des dislocations. Ce modèle, nous a permis de mettre en évidence les interactions globales entre dislocations et de donner des paramètres d'interaction entre dislocations.

Pour la croissance de GaP sur Si, le très faible désaccord paramétrique (0.37%) permet d'éviter le problème de relaxation plastique des structures à base de GaP. Les défauts essentiellement présents sont les domaines et les parois d'inversion. Nous avons montré que le taux de couverture initial en gallium sur le substrat en tout début de croissance a un effet prépondérant sur la présence de micro-macles. D'autres paramètres de croissance sont également étudiés, comme la température, la vicinalité du substrat et l'utilisation de fines couches contraintes pour limiter le développement des domaines d'inversion. Nous avons observé que pour ces deux types d'hétérostructure (GaP/Si mais aussi GaSb/Si), la suppression de domaines d'inversion permet de réduire la rugosité.

En troisième partie, nous avons étudié l'effet d'incorporation de l'azote sur le contraste des images STEM-HAADF des couches de GaPN. Contrairement à ce qui est attendu, les couches GaPN apparaissent toujours plus claires que le substrat de GaP, quelque soit la concentration en azote. Nous avons montré que le rapport des intensités HAADF des couches GaPN et GaP dépend de deux paramètres : la déformation effective de la maille de GaPN (par rapport à celle de GaP) et la présence des défauts ponctuels liés à l'incorporation d'azote. Une hypothèse avancée serait la présence de gallium en site substitutionnel du phosphore, voire en site interstitiel.

Mots clés: Microscopie électronique en transmission; Diffraction des rayons X; semi-conducteurs III-V; silicium; défauts cristallins.

Abstract

Monolithic integration of III-V compound semiconductors on silicon makes possible the large scale integration of compound semiconductors for optical and electronic devices. However, the growth of III-V semiconductors on silicon generate several defects (threading dislocations, twins and antiphase boundaries). In this PhD thesis, we studied structural properties of GaSb-based and GaP-based hetero-structures grown on silicon using X-Ray diffraction and Transmission Electron Microscopy.

Threading dislocations are the major defects in the growth of GaSb on Si because of the high lattice mismatch between the two materials (12.2%). Other defects like twins are presents on the growth of GaSb on Si. Twins are related to the crystalline quality of surface substrate (contaminants and roughness). We developed a cleaning process of surfaces which shows a high efficiency on twins density reduction. We reduced the high defects density using super-lattices . The super-lattices act not only as a dislocations filter but also help antiphase domains closure. The efficiency of super-lattices depends on its nature (thickness and strain) and its position on the structure. With our dislocations geometrical recombination model, we bring out the global interaction between dislocations and we define essential interaction parameters between dislocations.

For the growth of GaP on Si, We have shown that the initial coverage of gallium on the substrate in the early stages of growth has a major effect on the presence of micro-twins. Due to the small lattice mismatch between GaP and Si (0.37%), antiphase boundaries and domains are the major defects on the GaP-based heterostructures. Antiphase domains can be blocked near the interface using specific growth conditions (substrate miscut, growth temperature, strained thin films). We showed with the two heterostructures (GaP-based and GaSb-based) that the suppression of antiphase boundaries decreases semiconductors roughness.

We studied the influence of Nitride incorporation on the STEM-HAADF contrast of GaPN films. This inversed contrast (GaPN layers are more brilliant than GaP) depend on two parameters: the deformation state of GaPN lattice compared to GaP one and the punctual defects related to the Nitride incorporation. Those defects can be Interstitial or anti-site Ga atoms.

Keyword: Transmission Electron Microscopy; X-Ray diffraction; III-V semiconductors; Silicon; Crystalline defects.

Title: Structural characterization of GaSb and GaP-based heterostructures grown on silicon (001).

Titre: Caractérisation structurale des hétérostructures à base de GaSb et de GaP épitaxiées sur silicium (001).

Mots clés: Microscopie électronique en transmission, Diffraction des rayons X, semi-conducteurs III-V, silicium, défauts cristallins.

L'intégration monolithique des semi-conducteurs III-V sur silicium est une voie prometteuse pour la fabrication de composants électroniques et photoniques. Cependant, cette croissance s'accompagne de la génération d'une forte densité de défauts cristallins (dislocations résiduelles, macles et parois d'inversion). Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission, d'hétérostructures à base de GaSb et de GaP épitaxiées sur silicium (001).

Vu le fort désaccord paramétrique entre le GaSb et le Si (12.2%), la croissance s'accompagne de la génération d'une très forte densité de dislocations résiduelles. D'autres défauts sont présents dans la croissance de GaSb sur Si comme les macles. Ces défauts dépendent de la qualité cristalline du surface du substrat. La préparation de surface du substrat permet de diminuer la rugosité et de supprimer les contaminants présents. Dans ce contexte, nous avons mis au point un protocole de préparation adapté permettant de réduire la densité de macles générées à l'interface GaSb sur Si. Nous avons aussi réussi à réduire la densité de défauts en utilisant un super-réseau capable de filtrer les dislocations mais également d'aider à la fermeture des domaines d'inversion. L'efficacité du super-réseau dépend beaucoup de sa nature (nombre de périodes, épaisseur et contrainte des couches constituant le super-réseau) ainsi que sa position dans la structure. Nous avons aussi développer un modèle géométrique de recombinaison des dislocations. Ce modèle,

nous a permis de mettre en évidence les interactions globales entre dislocations et de donner des paramètres d'interaction entre dislocations.

Pour la croissance de GaP sur Si, le très faible désaccord paramétrique (0.37%) permet d'éviter le problème de relaxation plastique des structures à base de GaP. Les défauts essentiellement présents sont les domaines et les parois d'inversion. Nous avons montré que le taux de couverture initial en gallium sur le substrat en tout début de croissance a un effet prépondérant sur la présence de micro-macles. D'autres paramètres de croissance sont également étudiés, comme la température, la vicinalité du substrat et l'utilisation de fines couches contraintes pour limiter le développement des domaines d'inversion. Nous avons observé que pour ces deux types d'hétérostructure (GaP/Si mais aussi GaSb/Si), la suppression de domaines d'inversion permet de réduire la rugosité.

En troisième partie, nous avons étudié l'effet d'incorporation de l'azote sur le contraste des images STEM-HAADF des couches de GaPN. Contrairement à ce qui est attendu, les couches GaPN apparaissent toujours plus claires que le substrat de GaP, quelque soit la concentration en azote. Nous avons montré que le rapport des intensités HAADF des couches GaPN et GaP dépend de deux paramètres: la déformation effective de la maille de GaPN (par rapport à celle de GaP) et la présence des défauts ponctuels liés à l'incorporation d'azote. Une hypothèse avancée serait la présence de gallium en site substitutionnel du phosphore, voire en site interstitiel.

Université Paris-Saclay

Espace Technologique / Immeuble Discovery

Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France